Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale,, n. 194 del 19 agosto 1999 - Serie generale

Spediz. abb. post. 45% art. 2, comma 20/b
Legge 23-12-1996, n. 662 Filiale di Roma

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA **Roma - Giovedì, 19 agosto 1999** SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI NON FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI VIA ARENULA 70 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO LIBRERIA DELLO STATO PIAZZA G. VERDI 10 00100 ROMA CENTRALINO 85081

N. 158

MINISTERO DELL'AMBIENTE

DECRETO MINISTERIALE 26 maggio 1999.

Individuazione delle tecnologie da applicare agli impianti industriali ai sensi del punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 recante requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia.

DECRETO MINISTERIALE 30 luglio 1999.

Limiti agli scarichi industriali e civili che recapitano nella laguna di Venezia e nei corpi idrici del suo bacino scolante, ai sensi del punto 5 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 recante requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia.

SOMMARIO

MINISTERO DELL'AMBIENTE

DECRETI, DELIBERE E ORDINANZE MINISTERIALI

MINISTERO DELL'AMBIENTE

DECRETO 26 maggio 1999.

Individuazione delle tecnologie da applicare agli impianti industriali ai sensi del punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 recante requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia.

IL MINISTRO DELL'AMBIENTE

Vista la legge 16 aprile 1973, n. 171, e successive modifiche ed integrazioni;

Visto il decreto del Presidente della Repubblica 20 settembre 1973, n. 962, e successive modifiche ed integrazioni;

Visto il decreto-legge 29 marzo 1995, n. 96, convertito, con modificazioni, con legge 31 maggio 1995, n. 206;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 23 aprile 1998 recante «Requisiti di qualità della acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 140 del 18 giugno 1998);

Visto, in particolare, il punto 6 di detto decreto interministeriale, secondo cui, tra l'altro, con decreto del Ministro dell'ambiente, sentito il Ministro dei lavori pubblici, sono definite le migliori tecnologie disponibili di processo e di depurazione da applicare, secondo quanto definito dalle norme comunitarie, ai fini della progettazione, dell'approvazione e della realizzazione dei progetti di adeguamento degli impianti industriali esistenti, finalizzati all'eliminazione dagli scarichi delle sostanze inquinanti indicate allo stesso punto 6, secondo i tempi e le modalità altresì ivi indicati;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 16 dicembre 1998 recante «Integrazioni al decreto 23 aprile 1998 recante i requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia e relativa proroga dei termini» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 294 del 17 dicembre 1998), con cui, tra l'altro, l'applicazione di quanto disposto al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 è stata estesa ad altre sostanze inquinanti, ed il termine per la definizione delle migliori tecnologie disponibili, ai sensi e per gli effetti di cui al predetto decreto, è stato fissato al 30 aprile 1999;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 9 febbraio 1999, recante «Carichi massimi ammissibili complessivi di inquinanti nella laguna di Venezia» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 35 del 12 febbraio 1999);

Vista la direttiva 96/61/CE del Consiglio dell'Unione europea del 24 settembre 1996 sulla prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento (IPPC);

Vista la proposta in ordine alla definizione delle migliori tecnologie disponibili, trasmessa al Ministro dell'ambiente dall'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente - A.N.P.A. con nota prot. 4444 in data 12 aprile 1999, in base all'incarico affidato dal Ministro, conformemente a quanto riportato nelle premesse del citato decreto interministeriale 16 dicembre 1998;

Viste le precisazioni in ordine ai contenuti della predetta proposta, di cui alla nota dell'A.N.P.A. prot. 4901 in data 21 aprile 1999;

Vista la documentazione tecnica trasmessa dall'A.N.PA. a supporto della predetta proposta, comprendente:

la rassegna dell'applicazione a livello comunitario ed internazionale del concetto di «migliore tecnologia disponibile» dalla quale si evince che la definizione delle migliori tecnologie, in ambito comunitario ed internazionale, non comporta l'individuazione di «liste di tecnologie applicabili» ma serve a costituire la base per la determinazione di limiti di emissione di inquinanti;

indicazioni puntuali ai fini della definizione delle migliori tecnologie disponibili, di processo e di depurazione, in relazione alle dieci sostanze o famiglie di sostanze cui si applica quanto disposto al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998;

elementi di massima relativi alle migliori tecnologie di depurazione disponibili, da applicare a tutti gli inquinanti alla cui riduzione a livelli di concentrazione accettabili sono finalizzati i citati decreti 23 aprile e 16 dicembre 1998;

valutazioni sulla proposta d'intervento sui sistemi di collettamento e depurazione recepite dal Piano direttore della regione del Veneto, riadottato il 17 novembre 1998 dalla giunta regionale del Veneto ed attualmente all'esame del Consiglio regionale;

considerazioni di massima sulla ricaduta in laguna di microinquinanti emessi in atmosfera da alcuni impianti di combustione nell'area della laguna veneta;

Considerato che la proposta dell'A.N.P.A. tiene conto della prospettiva della realizzazione del progetto integrato Fusina contenuto nel Piano direttore riadottato dalla giunta regionale del Veneto in data 17 novembre 1999 ed attualmente all'esame del Consiglio regionale per l'approvazione richiesta dalla legge, e della valutazione dell'effetto di filtro artificiale e cordone di sicurezza che potrebbe essere svolto dal complesso delle soluzioni impiantistiche previste dal progetto;

Considerato che nell'accordo di programma per la chimica di Porto Marghera sottoscritto in data 21 ottobre 1998 ed approvato con decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri in data 12 febbraio 1999, è contenuto, tra l'altro, l'impegno delle imprese a far confluire gli scarichi pretrattati al nuovo previsto impianto finitore di Fusina;

Ritenuto pertanto opportuno recepire la proposta dell'A.N.P.A., nel senso di definire una metodologia e dei criteri generali (parametri che devono essere necessariamente considerati; contenuti minimi della documentazione da presentare; indicazioni sulle concentrazioni degli inquinanti conseguibili con le migliori tecnologie di processo e di depurazione disponibili, nonché attraverso l'adozione di misure supplementari ai sensi dell'art. 10 della Direttiva 96/61/CE) al fine di orientare la presentazione, l'approvazione e la realizzazione dei progetti di adeguamento degli impianti industriali, secondo quanto indicato al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 ed all'art. 3 del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, utilizzando così, ai fini della salvaguardia della laguna di Venezia, gli strumenti previsti dalla citata Direttiva 96/61/CE, che dovrà essere recepita a livello nazionale ed applicata a tutti i principali settori industriali per tutte le categorie di inquinanti rilevanti;

Ritenuto opportuno definire, nei sensi suindicati, le migliori tecnologie disponibili e le misure tecniche supplementari, per la eliminazione delle emissioni in acqua delle sostanze o famiglie di sostanze indicate al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 — idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi organoclorurati, diossine, policlorobifenili, tributilstagno — ed all'art. 3, comma 1, del decreto interministeriale 16 dicembre 1998 — arsenico, cadmio, cianuri, mercurio e piombo — rimandando ad altro provvedimento, anche in relazione agli adempimenti previsti dalla Direttiva 61/96/CE, ed all'attuazione del citato accordo di programma per la chimica di Porto Marghera, le determinazioni sulle emissioni in aria al fine di limitare le ricadute in laguna di inquinanti emessi in atmosfera, sulla base di un approfondimento delle considerazioni in materia di ricadute in laguna degli inquinanti emessi in atmosfera svolte nella documentazione A.N.P.A. sopra menzionata;

Sentito, ai sensi del punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998, il Ministero dei lavori pubblici, che si è espresso con note prot. 4049/5195/7 in data 29 aprile 1999 ed ha successivamente formulato le proprie osservazioni nel corso di una riunione tenutasi in data 21 maggio 1999;

Sentita altresì, la regione del Veneto, che si è espressa con delibera della Giunta regionale n. 1428 in data 27 aprile 1999;

Decreta:

Art. 1.

1. Il presente decreto, corredato dal documento tecnico di supporto pubblicato in allegato, definisce le modalità di individuazione delle tecnologie da applicare agli impianti industriali ai sensi di quanto disposto al punto 6 del decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 23 aprile 1998, recante «Requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 140 del 18 giugno 1998), ed all'art. 3 del decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 16 dicembre 1998, recante «Integrazioni al decreto 23 aprile 1998 recante i requisiti di qualità delle acque e caratteristiche egli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia e relativa proroga dei termini» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 294 del 17 dicembre 1998).

Art. 2.

1. Ai fini del presente decreto si intende per:

a) migliore tecnologia disponibile, la più avanzata ed efficiente fase di sviluppo del complesso delle attrezzature e delle procedure di esercizio adottate da ciascun impianto esistente e finalizzate ad evitare ovvero, ove ciò si riveli impossibile, a ridurre in modo generale le emissioni e l'impatto sull'ambiente nel suo complesso;

per tecnologia si intende sia l'insieme delle attrezzature costituenti l'impianto sia le procedure di progettazione, costruzione, manutenzione, esercizio e dismissione;

per disponibili si intendono le tecnologie sviluppate su una scala che ne consenta l'applicazione in condizioni economicamente e tecnicamente valide nell'ambito del pertinente comparto industriale, prendendo in considerazione i costi ed i vantaggi, indipendentemente dal fatto che siano o meno applicate o prodotte in Italia, purché il gestore possa avervi accesso a condizioni ragionevoli;

per migliori si intendono le tecnologie più efficaci per ottenere il livello più elevato di protezione dell'Ambiente nel suo complesso;

b) impianto, l'unità produttiva o l'insieme delle unità produttive tra loro integrate, che realizza una specifica produzione con generazione di una o più sostanze vietate, includendo anche il complesso di unità tecniche permanenti adibite agli stoccaggi, alla generazione dei servizi, all'abbattimento o trattamento degli effluenti;

per impianto esistente si intende un impianto già autorizzato all'esercizio;

c) emissione, il rilascio in aria, acqua o suolo, diretto od indiretto, di sostanze inquinanti provenienti dall'impianto;

d) misura tecnica supplementare, la tecnologia per l'ulteriore trattamento delle emissioni finalizzata, nell'ambito delle misure supplementari di cui all'art. 10 della Direttiva 61/96/CE, all'ottenimento di una qualità ambientale più rigorosa di quella attualmente conseguibile con le migliori tecnologie disponibili, quando ciò sia richiesto per particolari fini di conservazione della qualità ambientale stessa;

e) sostanze vietate, le categorie di sostanze per le quali è vietato lo scarico ai sensi del punto 6 del citato decreto interministeriale 23 aprile 1998 e dell'art. 3, comma 1, del citato decreto interministeriale 16 dicembre 1998.

Art. 3.

1. La determinazione da parte delle imprese delle tecnologie da applicare nei progetti di adeguamento degli impianti deve tener conto in particolare dei seguenti parametri:

a) valori di emissione in acqua delle sostanze vietate e, ove applicabile, il grado di abbattimento;

b) natura, effetti e portata delle altre emissioni;

c) quantità e pericolosità dei residui prodotti;

d) pericolosità delle sostanze impiegate;

e) grado di segregazione delle emissioni e delle acque di processo e meteoriche;

f) grado di recupero e riciclo delle sostanze emesse ed usate nel processo, inclusi i residui;

g) grado di sviluppo e di applicazione su scala industriale dei processi, sistemi o metodi operativi;

h) livello di aderenza e aggiornamento ai progressi in campo tecnico o scientifico;

i) riferimento temporale degli impianti che già utilizzano la tecnologia in esame;

j) consumo e natura delle materie prime, ivi compresa l'acqua usata nel processo ed il consumo specifico energetico;

k) livello di sicurezza per l'uomo e per l'ambiente;

l) entità dell'impatto globale sull'ambiente delle emissioni e dei rischi;

m) analisi costi-benefici dell'adozione della tecnologia;

n) elementi contenuti nel documento tecnico di supporto pubblicato in allegato al presente decreto;

o) informazioni in materia di cui all'art. 16, comma 2, della Direttiva 61/96/CE, pubblicata dalla Commissione europea o da altre organizzazioni nazionali ed internazionali.

Art. 4.

1. Il progetto di adeguamento presentato dalle imprese deve contenere la seguente documentazione:

a) dati identificativi dell'impianto comprendenti tra l'altro: dati generali (almeno denominazione ed ubicazione), dati per la localizzazione (almeno corografia 1:25000 o superiore, piante e sezioni in scala 1:500, identificazione della zona entro un raggio di 5 km), dati sull'organizzazione (almeno il grafico dell'organizzazione e ripartizione del personale), dati sull'attività (almeno il codice attività e descrizione delle attività interne all'impianto, capacità produttive, sostanze presenti e immagazzinate), copia delle autorizzazioni già rilasciate per l'impianto in questione;

b) relazione tecnica descrittiva dell'impianto e del ciclo produttivo cui esso appartiene, con specifica individuazione, per l'impianto in questione, delle opere di presa dell'acqua in ingresso, con quantificazione dei prelievi e dell'eventuale contenuto di microinquinanti, di tutti gli altri flussi di materia in ingresso, dei sistemi di gestione degli effluenti liquidi solidi e gassosi e di tutte le sorgenti di ciascuna delle sostanze vietate, con quantificazione delle relative emissioni e gradi di abbattimento e con indicazione del loro destino;

c) descrizione delle tecnologie di contenimento delle emissioni di sostanze vietate e dei piani di monitoraggio di dette emissioni;

d) indicazione dei provvedimenti impiantistici e gestionali finalizzati alla prevenzione dei rilasci occasionali o incidentali, sia in riferimento alle condizioni di esercizio di regime che di esercizio transitorio, di ciascuna delle sostanze vietate ed alla limitazione del loro impatto;

e) indicazione delle alternative considerate nella scelta tecnologica in ottemperanza al presente decreto, sia in relazione alle scelte o modifiche dei processi considerati, sia in relazione all'adozione di tecniche di abbattimento, finalizzate ad eliminare ovvero, ove questo non sia possibile, a ridurre l'emissione delle sostanze vietate;

f) motivazione della scelta tecnologica proposta;

g) elaborati progettuali riguardanti: schemi di marcia strumentati (P&ID), bilanci di materia ed energia totali e parziali per singolo inquinante, schemi di processo quantificati con indicazioni delle portate delle concentrazioni e delle caratteristiche chimico fisiche, specifiche delle apparecchiatue principali, analisi dei malfunzionamenti impiantistici, specifiche funzionali dei sistemi di misura e controllo;

h) indicazioni, sugli schemi d'impianto, dell'ubicazione delle stazioni di prelievo dei campioni da analizzare a monte ed a valle di ciascun trattamento finalizzato all'eliminazione o riduzione delle sostanze vietate.

2. La scelta delle migliori tecnologie disponibili e delle misure tecniche supplementari deve esse e effettuata dall'impresa previa caratterizzazione di ciascuna tecnologia per mezzo dei parametri rilevanti espressi in termini quantitativi, di cui all'art. 3, lettere *a), b), c), f), j)* ed *m),* riferiti all'unità di produzione.

Art. 5.

1. La fissazione, ai sensi del punto 5 del decreto interministerialc 23 aprile 1998, dei limiti agli scarichi per le sostanze o famiglie di sostanze indicate al punto 6 del medesimo decreto interministeriale — idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi organoclorurati, diossine, policlorobifenili, tributilstagno — ed all'art. 3, comma 1, del decreto interministeriale 16 dicembre 1998 — arsenico, cadmio, cianuri, mercurio e piombo — terrà conto dei risultati conseguibili, in termini di limiti di concentrazione, con l'applicazione delle migliori tecnologie disponibili e delle misure tecniche supplementari, individuate secondo i criteri indicati agli articoli precedenti.

Il presente decreto è comunicato agli organi di controllo per gli adempimenti di competenza.

Roma, 26 maggio 1999

Il Ministro: RONCHI

ALLEGATO

DOCUMENTO TECNICO DI SUPPORTO ALLA REDAZIONE DEL DECRETO MINISTERIALE SULLE MIGLIORI TECNOLOGIE DISPONIBILI AI SENSI DEI DECRETI DEL MINISTRO DELL'AMBIENTE DI CONCERTO CON IL MINISTRO DEI LAVORI PUBBLICI DEL 23 APRILE 1998 E DEL 16 DICEMBRE 1998

Parte 1

Indagine sulle attività produttive a carattere industriale che insistono sulla laguna di Venezia

Migliori tecnologie di processo e depurazione di reflui liquidi in relazione alle dieci sostanze o famiglie di sostanze inquinanti regolamentate dal punto 6 del Decreto interministeriale del 23 aprile 1998 e dal comma 1 dell'art. 3 del Decreto interministeriale del 16 dicembre 1998

PREMESSA

Il Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro per i Lavori Pubblici, ha emanato, **in data 23 aprile 1998, un Decreto recante i requisiti di qualità delle acque e le caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia.**
Tale Decreto, contestualmente alla definizione dei citati obiettivi di qualità da perseguire nella laguna e nei corpi idrici del suo bacino scolante, intende anche stabilire le modalità ed i tempi per la verifica dei carichi massimi ammissibili.
Per la verifica dei carichi massimi complessivi di inquinanti ammessi in laguna il Decreto istituisce una commissione tecnica di dodici membri nominati dal Ministro dell'ambiente.
Il Decreto, infine, riconosce **la particolare pericolosità di cinque inquinanti o famiglie di inquinanti, per le quali fissa il divieto di scarico. Si tratta dei seguenti inquinanti: idrocarburi policiclici aromatici (IPA), pesticidi organoclorurati, diossine, policlorobifenili (PCB), tributilstagno (TBS).**
Nel recepire l'esigenza di perseguire il massimo risultato tecnicamente possibile, il Decreto precisa che per la verifica del rispetto del divieto di rilascio, per i suddetti inquinanti, non si tiene conto delle quantità residue all'adozione delle migliori tecnologie di processo e di depurazione disponibili.

Il 29 novembre 1998 il Ministro dell'ambiente ha richiesto all'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente-ANPA di formalizzare una proposta organica per l'adozione del Decreto ministeriale di cui al punto 6 del Decreto interministeriale del 23 aprile 1998.
Sulla base del lavoro svolto dalla Commissione incaricata di proporre i carichi ammissibili in laguna, e facendo seguito all'emanazione del **Decreto del Ministro dell'ambiente di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, del 16 dicembre 1998,** concernente le "integrazioni al Decreto 23 aprile 1998 recante i requisiti di qualità della acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia e relativa proroga dei termini", il Ministro dell'ambiente ha chiesto altresì all'ANPA, con lettera successiva, **di estendere le valutazioni sulle migliori tecnologie a cinque nuove sostanze** (**per le quali viene esteso il divieto di scarico): cianuri, arsenico, cadmio, piombo e mercurio.** Nell'ultima comunicazione il Ministro dell'ambiente ha informato sulla necessità di **considerare anche le proposte di intervento sui sistemi di depurazione e collettamento** contenute nel Piano Direttore recentemente adottato dalla Giunta regionale del Veneto, facendo dunque riferimento sia all'ipotesi di mantenimento degli attuali recapiti degli scarichi sia a quella di una loro diversione dalla laguna.

Per soddisfare la direttiva del Ministro dell'ambiente, **l'ANPA ha predisposto uno schema di Decreto, accompagnato dal presente documento tecnico di supporto,** avvalendosi di una **"task force"** comprendente, oltre a personale interno, accademici già facenti parte del Comitato scientifico dell'ANPA, rappresentanti di istituzioni nazionali, esperti del settore industriale e dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Veneto.

Nel corso di una riunione, tenuta in ANPA in data 12 gennaio 1999, la **Task force Porto Marghera ha provveduto ad una considerazione generale del lavoro da svolgere, alla luce della richiesta** pervenuta dal Ministero dell'ambiente e di alcuni importanti atti, di natura sia politica che normativa, che sono stati perfezionati negli ultimi mesi dalle amministrazioni pubbliche competenti sul territorio veneto.

Da una parte è da segnalare **l'importante Accordo sulla Chimica a Porto Marghera** che è stato sottoscritto recentemente dal governo locale e nazionale, dalle forze produttive e dalle parti sociali interessate. L'Accordo di Programma, divenuto operativo a seguito di adozione con D.P.C.M. 12 febbraio 1999, contiene importanti indicazioni sulle linee di sviluppo per il perseguimento di obiettivi di risanamento e di tutela dell'ambiente. L'Accordo prevede un programma di investimenti, da parte delle aziende, per complessivi 1575 miliardi di lire di cui quasi 1100 a carico di ENICHEM. Tali investimenti saranno finalizzati alla sostituzione di alcune tecnologie ritenute obsolete (il caso più evidente è la sostituzione delle "celle a catodo di mercurio" con "celle a membrana" per la produzione di cloro in ENICHEM).
In merito alla fissazione di limiti per gli scarichi in laguna, l'Accordo recepisce le prescrizioni contenute dal Decreto del 23 aprile 1998, aggiungendo un impegno da parte di tutte le imprese a far confluire tutti gli scarichi di processo e prima pioggia, già pretrattati, al nuovo impianto finitore che sarà realizzato a Fusina.

L'aspetto del destino degli scarichi industriali a Porto Marghera è trattato anche nel **nuovo Piano Direttore adottato dalla regione del Veneto**, già citato a proposito dell'ultima richiesta del Ministro dell'ambiente all'ANPA. In particolare il capitolo destinato al settore industriale affronta il problema di Porto Marghera individuando gli obiettivi prioritari che, oltre all'adozione delle migliori tecnologie per il contenimento delle emissioni di inquinanti, sono : (a) quello dell'ottimizzazione dell'utilizzo dell'acqua sia attraverso la separazione delle acque di raffreddamento da quelle di processo e di prima pioggia sia attraverso la riduzione del consumo complessivo favorendo il ricircolo interno ove possibile, (b) quello della diversione degli scarichi dalla laguna.
Purtroppo su quest'ultimo obiettivo il nuovo Piano Direttore è ancora vago dal momento che ad oggi sono previste una serie di opzioni progressive che prevedono l'invio dell'acqua in uscita dal finissaggio o alla laguna (in zone a medio o alto ricambio) o al fiume Brenta o al mare. Quest'ultima soluzione, ancorché non espressamente prevista dal Piano Direttore, è stata sottoscritta dalle imprese nell'accordo con il Governo.

Per la formulazione della proposta organica di decreto si è inteso **partire da un'analisi della normativa comunitaria ed internazionale** in materia di utilizzo del concetto di "migliori tecnologie disponibili" con particolare riferimento alla direttiva 61/96/CE, nota come direttiva Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), ed alla sua attuazione, tuttora in corso, nei Paesi Membri della Unione Europea. Tale analisi ha consentito di **concludere che la definizione delle migliori tecnologie, in ambito comunitario ed internazionale, non comporta l'individuazione di "liste di tecnologie applicabili" ma serve a costituire la base per la determinazione di limiti**

di emissione di inquinanti. In linea dunque con le direttive comunitarie, e più in generale con l'impostazione internazionale in materia, lo studio realizzato dalla **Task force ANPA ha definito le migliori tecnologie fissando i limiti perseguibili con le tecnologie di processo e depurazione oggi disponibili ed applicabili alla realtà industriale che "afferisce" alla laguna di Venezia.**

Per la definizione dei limiti tecnologici è stata necessaria, comunque, **una rassegna dei processi produttivi, mirata a tutte le principali realtà industriali che insistono sia direttamente sia indirettamente tramite il bacino scolante sulla laguna di Venezia,** fonti potenziali delle dieci famiglie di inquinanti vietati (le cinque previste dal Decreto del 23 aprile 1998 più le nuove cinque previste dal Decreto del 16 dicembre 1998).
Si è proceduto, in parallelo, ad uno **studio del sistema degli scarichi autorizzati in laguna,** anche grazie a colloqui con rappresentanti delle imprese interessate ed anche con il supporto del materiale documentale di cui dispone l'ARPA del Veneto.

Per quanto attiene la definizione delle migliori tecnologie, **il lavoro svolto ha affrontato sia gli aspetti di processo che di depurazione per le dieci sostanze** o famiglie di sostanze di cui al punto 6 del Decreto del 23 aprile 1998 ed al comma 1 dell'art.3 del Decreto del 16 dicembre 1998.

Su esplicita richiesta del Ministro dell'ambiente con lettera del 28 febbraio 1999, il lavoro dell'ANPA è stato poi esteso a **tutte le sostanze alla cui limitazione è finalizzato il Decreto del 23 aprile 1998, riferendo la proposta ad indicazioni di massima sulle migliori tecnologie di depurazione** disponibili e sui conseguenti limiti di concentrazioni negli scarichi liquidi tecnologicamente perseguibili.

Sulla base di quanto detto sinora emergono alcune considerazioni sullo studio qui presentato che è opportuno precisare.

Innanzi tutto lo studio si è concentrato sulle principali attività industriali che insistono sulla laguna. Per i dieci inquinanti o famiglie di inquinanti di cui al punto 6 del Decreto del 23 aprile 1998 ed al punto 1 dell'art. 3 del Decreto del 16 dicembre 1998 **si ritiene che esistano altre fonti importanti, e spesso diffuse, associate ad attività antropiche non industriali** dell'area (quali ad esempio l'agricoltura e la navigazione).

Occorre altresì considerare che l'approccio rivolto ai processi produttivi e relative tecnologie, limitato in questa fase ad un'analisi di documentazione, non può da solo risolvere il problema del contenimento delle emissioni industriali degli inquinanti regolamentati, tenuto conto del fatto che **una parte rilevante della prevenzione delle emissioni risiede anche nella corretta gestione e manutenzione degli impianti.**

Questo documento rappresenta una **base tecnica preliminare** per la presentazione dei progetti di adeguamento, coerentemente con quanto previsto al punto 6 del più volte citato Decreto del 23 aprile 1998.

L'ANPA, a corredo del lavoro predisposto per il Ministero dell'ambiente, ha avviato la predisposizione di un progetto di più ampio respiro (che potrebbe essere avviato già nella seconda metà del 1999) per la redazione di linee guida sulla prevenzione e limitazione integrata delle emissioni di inquinanti e sull'adozione delle migliori tecnologie disponibili, nei principali settori produttivi nazionali, e per l'eventuale realizzazione di un progetto pilota nell'area di Porto Marghera. Il progetto, che prevede la collaborazione tra mondo dell'industria, mondo accademico e della ricerca, ANPA ed Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente, consentirà anche di predisporre una rassegna più ampia ed articolata delle regolamentazioni vigenti negli altri stati, e di agire in sintonia con i programmi comunitari.
Nel caso si ritenesse attuabile, il progetto dell'ANPA potrà garantire, inoltre, quel necessario aggiornamento tecnologico al quale fa riferimento anche la proposta di decreto.

Lo studio qui presentato, infine, ha l'obiettivo di definire i limiti delle tecnologie oggi disponibili ed applicabili per le industrie che scaricano nella laguna di Venezia, **prescindendo da qualsiasi considerazione relativa alla qualità delle acque** della laguna stessa.

Questo studio è stato **realizzato dall'ANPA avvalendosi della Task force** coordinata dal Dott. R. Caracciolo, Direttore del Dipartimento Stato dell'Ambiente Prevenzione Risanamento e Sistemi Informativi, coadiuvato dall'ing. Alfredo Pini, che ha svolto anche la funzione di segreteria tecnica, e costituita dagli ingegneri Gianfilippo Furrer, Giorgio Macchi, Tommaso Piccinno, Alberto Ricchiuti, Eugenio Sabato Ceraldi.
In rappresentanza del mondo accademico hanno partecipato alla Task Force con un rilevante contributo i **seguenti membri del Comitato Scientifico dell'ANPA** :
prof. Mario Beccari dell'Università della Sapienza di Roma,
prof. Paolo Casini dell'Università della Sapienza di Roma,
prof. Franco Cecchi dell'Università di Verona,
prof. Luciano Morselli dell'Università di Bologna,
prof. Giannantonio Petruzzelli del CNR di Pisa Istituto di Chimica del Terreno,
prof. Paolo Rabitti dell'Università di Venezia,
prof. Giovanni Vallini dell'Università di Verona,
prof. Gennaro Volpicelli dell'Università Federico II di Napoli.
In rappresentanza di altre istituzioni nazionali hanno partecipato alla Task Force l'ing. Giovanni Zapponi, il dott. Massimo Ottaviani, la dottoressa Loredana Musmeci, il dott. Giuseppe Viviano, **dell'Istituto Superiore di Sanità.**
L'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Veneto è stata rappresentata dall'ing. Loris Tomiato.
L'ANPA, infine, si è avvalsa della **consulenza della Società FLORYS SpA.** Hanno preso parte alla Task Force, per conto della FLORYS, l'ing. Davide Carta, l'ing. Alessandro Casula e il dott. Carlo M. Paciolla, Responsabile della Società.

INDAGINE SULLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE A CARATTERE INDUSTRIALE CHE INSISTONO SULLA LAGUNA DI VENEZIA

Fonti utilizzate

L'indagine sulle attività produttive a carattere industriale che insistono sulla laguna di Venezia è stata effettuata con l'obiettivo di individuare le produzioni industriali che comportano uno scarico di reflui direttamente o indirettamente nella laguna di Venezia per poi poter elaborare una descrizione delle produzioni medesime sulla base della documentazione messa a disposizione dall'ARPA Veneto e in alcuni casi anche dalle medesime Aziende interessate dall'indagine (AgipPetroli, Enichem, Elf Atochem, Evc, Montefibre).
Tenendo conto che le attività produttive che insistono sulla laguna di Venezia risultano essere qualche migliaio, si è ritenuto opportuno operare una scomposizione per sottosistemi.

Il primo sottosistema, che ai fini dell'individuazione e applicazione delle migliori tecnologie è anche quello più rilevante, fa riferimento alle attività industriali di Porto Marghera. Di tutte le industrie di porto Marghera, attraverso la documentazione messa a disposizione dal Magistrato alle Acque (in adempimento al Decreto 23 aprile 1998, punti 3 e 4), si sono andate ad individuare quelle che presentano uno scarico attivo sulla laguna e, quindi, andando a scendere ad un livello di dettaglio maggiore, per ogni scarico è stato possibile risalire ai singoli processi produttivi a monte (con la descrizione anche dei vari reparti) e ai diversi sistemi di depurazione che intervengono prima dello scarico in laguna. In questo modo è stato anche possibile operare una distinzione tra le portate d'acqua di raffreddamento e quelle di processo quando queste (come solitamente avviene) confluiscono sul medesimo scarico. Questo ha consentito di poter stimare – ove i dati erano disponibili- i carichi complessivi di inquinante nei reflui di processo sulla base delle concentrazioni riscontrate dal Magistrato alle Acque nel corso dei diversi accertamenti effettuati negli ultimi anni e riportate nella documentazione di cui sopra.

Il secondo sottosistema fa riferimento alle attività industriali i cui reflui confluiscono nella laguna di Venezia attraverso il bacino scolante. In questo caso l'analisi si è basata sulle informazioni contenute nel "Piano Direttore per il Disinquinamento della Laguna di Venezia della Regione Veneto" e sulla documentazione messa a disposizione dalla Direzione Tutela dell'Ambiente della Regione Veneto.

Descrizione dell'area di Porto Marghera

Come evidenziato nel paragrafo precedente, i processi produttivi presi in esame sono quelli relativi alle industrie di Porto Marghera che presentano degli scarichi attivi autorizzati sulla laguna di Venezia sulla base delle indicazioni contenute nel documento predisposto dal Magistrato alle Acque in ottemperanza al Decreto 23 aprile 1998, punti 3 e 4.
I suddetti processi produttivi sono stati analizzati in dettaglio (informazione ritenuta indispensabile come punto di partenza per una analisi delle migliori tecnologia di processo e di depurazione). Per comodità di sintesi nelle pagine successive al presente paragrafo si riporta: 1) l'elenco delle industrie di cui sopra con una breve indicazione delle produzioni in essere e 2) l'elenco delle medesime produzioni con l'indicazione dei singoli reparti produttivi che ad esse competono.

Dall'analisi dei processi produttivi risulta piuttosto evidente come gli scarichi liquidi dell'area industriale di Porto Marghera sulla laguna di Venezia competono principalmente alle attività industriali petrolifere e chimiche.
È importante sottolineare che il 70% della chimica italiana dipende dal polo chimico di Marghera come risulta evidente ad esempio dall'analisi delle destinazioni delle produzioni Enichem che si riporta di seguito (fonte: Accordo di Programma sulla Chimica):

- Il cracker (450.000 t/a di etilene, pari al 19% del totale nazionale) alimenta:
  - a Porto Marghera gli impianti dicloroetano ed estrazione benzene (di Enichem), estrazione butadiene (di Marghera Butadiene) e dicloroetano (di Evc);
  - a Mantova, l'impianto etilbenzene (da cui dipendono le altre unità Enichem per stirene e polimeri stirenici);
  - a Ferrara, gli impianti per gomme etilene-propilene (di Enichem), polietilene (di polimeri Europa) e polipropilene (di Montell);
  - a Ravenna, l'impianto dicloroetano (di EVC).
- Il cloro soda (190.000 t/a di capacità di cloro) è il fornitore di cloro ai contigui cicli TDI (di Enichem) e CVM (di Evc).
- Il TDI (118.000 t/a di capacità) è l'unico impianto del Sud Europa e colloca la sua produzione interamente sul mercato coprendo oltre il 20% del fabbisogno europeo ed il 9% del consumo mondiale.
- Il caprolattame (125.000 t/a) colloca quasi per intero la sua produzione presso clienti italiani operanti nel settore delle fibre e delle resine poliammidiche con una quota di mercato pari a circa il 50%.

Analogamente le materie prime che alimentano il polo chimico provengono da altri poli chimici la cui capacità di saturazione dipende fortemente dalle produzioni di Porto Marghera. Infine, risulta quasi superfluo sottolineare l'importanza che riveste tutto il polo industriale in termini di occupazione sia diretta che indotta (locale e nazionale) ed

in termini economici per la sua incidenza sul PIL nazionale e sulla Bilancia Commerciale.

Processi produttivi di Porto Marghera con scarichi attivi sulla laguna

Agip Petroli
La raffineria produce i seguenti prodotti finiti: propano, butano e GPL miscela; virgin naphta; benzina super e benzina senza piombo; aviofuel; gasoli per trazione e riscaldamento; oli combustibili; bitumi; zolfo. Le fasi di lavorazione sono:

- Distillazione atmosferica
- Deparaffinazione e idrodesolforazione
- Reforming catalitico
- Isomerizzazione
- Visbreaking thermal cracker
- Recupero zolfo
- Ossidazione mercaptani
- Frazionamento Virgin Nafta
- Splitter GPL

La capacità di raffinazione è pari a 3.5 milioni di t/a e la capacità di conversione equivalente è pari al 20.4%.

Enichem
Produzione toluendiisocianato
Produzione di TDI (118.000 t/a) per reazione fra metatoluediammina e fosgene. La MTD viene ottenuta per reazione tra dinitrotoluolo e idrogeno su catalizzatore Pd. Il DNT viene ottenuto per reazione tra toluolo e acido nitrico in presenza di acido solforico.
Produzione di ossido carbonio (40.000 t/a) mediante assorbimento con soluzione cuproammoniacale da gas povero sottoprodotto nel ciclo acetilene.
Produzione di acido nitrico 53%, nitrito sodico 30% e idrammina ammonica da 200 t/d di ammoniaca 100%.
Produzione olefine
Costituito da uno steam cracking di tipo tradizionale a partire da virgin nafta. Oltre all'etilene sono prodotti anche propilene, butani, benzine da cracking ed un residuo pesante. La capacità nominale è di 490.000 t/a.
Produzione aromatici
Dalla benzina di cracking si recuperano benzene, toluene, diciclopentadiene e benzina di cracking pesante. La capacità nominale è di 430.000 t/a di benzene e toluene e di 2.600 t/a di diciclopentadiene.

Produzione cloro soda e clorurati
Impianto a celle di mercurio per la produzione di cloro (190.000 t/a) e ipoclorito di sodio (92.000 t/a) partendo da salgemma. Sottoprodotti sono soda caustica (210.000 t/a) e idrogeno (5.400 t/a). Per clorurati si intende la produzione di dicloroetano (43.000 t/a) per reazione a bassa temperatura di etilene e cloro.
Produzione plastificanti
Produzione acetici
Produzione acetilene da gas naturale e separazione per absorb./stripp. con N-metilpirrolidone. La produzione attuale è di 25.000 t/a.
Produzione cianuri
Produzione di cianuro sodico e potassico per reazione di salificazione dell'acido cianidrico con la corrispondente base per complessive 24.000 t/a.
Produzione caprolattame
Per trasposizione di Beckmann della cicloesanossima ottenuta da cicloesanone e solfato di idrossilamina. La capacità produttiva è di 135.000 t/a.
Produzione acido solforico e derivati
Produzione di acido solforico (da cui oleum, solfato ammonico e sodico,...) via combustione di zolfo con aria, ossidazione catalitica e assorbimento (1260 t/a).

Evc
Produzione Dicloroetano
Viene prodotto per reazione di HCl, Etilene ed Aria con contemporanea formazione di sottoprodotti clorurati, acqua di reazione e gas di spurgo inviati a termocombustione. La capacità produttiva media è di 380.000 t/a.
Produzione Cloruro di vinile monomero
Il CVM si forma per cracking del dicloroetano con formazione di HCl e sottoprodotti clorurati.

La capacità produttiva max è di 250.000 t/a.
Termocombustione sfiati gassosi
Vengono inceneriti i gas inerti residui della reazione di combustione dell'impianto di produzione di DCE e altri effluenti gassosi provenienti da altri impianti. La portata max di combustione è di 45.000 Nmc/ora.

Produzione PVC
Viene polimerizzato il CVM in sospensione acquosa e la sospensione di PVC è essiccata fino alla produzione di PVC in polvere. La prod. media è di 185.000 t/a.
Produzione Compaunds
Si trasforma il PVC in sospensione in granuli di PVC plastificato e rigido. Capacità produttiva di ca. 33.000 ton/a.

<u>Elf Atochem</u>
Produzione Acido cianidrico
Per reazione tra ammoniaca metano ed aria su reti catalitiche di Pt/Rh. La prod. annua è di 34.200 tonn.
Produzione Acetoncianidrina
Per sintesi da acetone e acido cianidrico in presenza di catalizzatore alcalino. La prod. annua è di 85.600 tonn.

<u>Marghera Butadiene</u>
Produzione di butadiene per separazione dei butani per assorbimento in dimetil-formammide e rettifica. Capacità produttiva 60.000 ton/a.

<u>Montefibre</u>
Produzione di poliacrilonitrile da acrilonitrile e acetato di vinile e filatura della fibra acrilica. Capacità produttiva 160.000 ton/a.

<u>Crion</u>
Produzione ossigeno ed azoto
Compressione aria a 5 ate, depurazione dalla CO_2, raffreddamento, liquefazione e distillazione in colonna doppia tipo Linde.
Essiccamento aria compressa
Essiccamento di aria compressa e distribuzione in tutta la rete di stabilimento per uso strumentale.

<u>Frene (Enichem)</u>
Centrale termoelettrica con due gruppi da complessivi 50 MWe e due caldaie da 40 t/h ciascuna di vapore.

<u>Edison Termoelettrica</u>
2 unità combinate di 285 MWe ciascuna alimen-tata a gas metano. Produzione acqua demi.

<u>Ambiente</u>
Impianto di incenerimento
Impianto di trattamento reflui

<u>Ausimont</u>
Produzione acido fluoridrico
Produzione gesso granulato
Produzione algofreni serie 100
Produzione meforex

<u>Enel</u>
Centrale termoelettrica di Porto Marghera
2 gruppi da 170 MWe alimentati a carbone.
Centrale termoelettrica di Fusina
2 gruppi da 320 MWe alimentati a carbone.
2 gruppi da 160 MWe alimentati a metano.
1 gruppo da 160 MWe alimentato ad olio BTZ.

<u>3V Cpm</u>
Produzione di *mono-nitrotoluene* (8000 t/a) dalla reazione tra toluene e acido cianidrico usando acido solforico come disidratante. Produzioni a campagne di *toluidine* (18 t/g), *N-butil-tetrametil-piperidinammina* (10 t/g), *diammina6* (6 t/g), *tetrametil-piperidinolo* (6 t/g).

<u>Simar</u>
Prod. di metalli non ferrosi (rame e zinco) per elettroraffinazione. Capacità prod. 60.000 ton/a.

<u>Meposa</u>
Produzione di paste di alluminio e componenti per pitture metallizzate.

<u>Sapio</u>
Purificazione e imbottigliamento acetilene (potenzialità 500 kg/h) e idrogeno (90 kg/h).

<u>Alcoa</u>
Prod. alluminio primario per elettrolisi e laminati in alluminio e sue leghe

Unità produttive del Polo Chimico e Petrolifero di Porto Marghera

AGIP PETROLI - Raffineria di Venezia
Distillazione atmosferica (DP2)
Distillazione atmosferica (DP3)
Deparaffinazione e idrodesolfor. (MDDW/HF1)
Idrodesolforazione (HF2)
Reforming catalitico (RC3)
Isomerizzazione (ISO)
Visbreaking thermal cracker (VB/TC)
Recupero zolfo (RZ1)
Recupero zolfo (RZ2)
Ossidazione mercaptani (MEROX2)
Frazionamento Virgin Nafta (FRAZ VN)
Splitter GPL (SPL GPL)
Trattamento acque acide (SWS1)
Trattamento acque acide (SWS2)
Gruppo di cogenerazione (COGE)
Blow down e torcia (BD TOR)

ENICHEM
Produzione toluendiisocianato
Prod. Dinitrotoluolo (TD1)
Prod. Metatoluendiammina (TD3)
Prod. Toluendiisocianato (TD5)
Prod. Ossido di carbonio (TD2)
Prod. Acido nitrico (AS5)
Produzione olefine
Cracking (CR1)
Separazione prodotti leggeri (CR2)
Stoccaggio (CR3)
Torce (CR6)
Produzione aromatici
Distillazione (CR20)
Idrogenazione (CR21)
Estrazione aromatici (CR22)
Diciclopentadiene (CR23)
Produzione cloro soda e clorurati
Prod. Cloro e soda caustica (CS23/25)
Prod. Ipoclorito sodico (CS24)
Prod. Dicloroetano tecnico (DL1)
Prod. Percloroetilene e CCl_4 (DL2)
Combustione sottoprodotti clorurati (CS28)
Depurazione acque clorurate (CS30)
Prod. plastificanti (cloro soda e clorurati)
Prod. Cloruro di benzile (BC1)
Prod. Plastificanti vari (PA2)
Produzione acetici
Prod. Acetilene (AC1)
Prod. Acetato di etile (AC9/AE)
Prod. Acetato di vinile (AC11)
Produzione cianuri
Prod. Cianuro sodico e potassico (AM8)
Produzione caprolattame
Evaporazione e soluzione ammoniaca (AM4)
Ac. Nitrico, idrammina ammonica (AM6)
Prod. Caprolattame (PR 16/19)
Produzione acido solforico e derivati
Prod. Acido solforico (AS2)
Prod. Solfato ammonico (AS7)
Recupero gas e prod sol. bisolfitica (AS9)
Prod. Solfato ammonico e sodico (AS12)
Prod. Idrammina (PR15)

E.V.C.
Prod. Dicloroetano (CV23)
Prod. Cloruro di vinile monomero (CV22)
Impianto trattamento acque CV22/23
Impianto di termocombustione sfiati gassosi
Prod. PVC (CV24/25)
Stoccaggio PVC (CV7)
Prod. Granuli PVC (CV27)
Stoccaggio CVM e DCE
Centro Ricerche ed Impianto Pilota

ELF ATOCHEM
Prod. Acido cianidrico (AM7)
Prod. Acetoncianidrina (AM9)
Trattamento acque cianidriche (AM9)

MARGHERA BUTADIENE
Prod. Butadiene (CR8)

MONTEFIBRE
Polimerizzazione (AT2)
Dissoluzione del polimero in solvente (AT7)
Filatura (AT8)
Recupero solvente (AT5)
Taglio ed imballo (AT11)

CRION
Prod. Ossigeno ed azoto (AL1)
Prod. Ossigeno ed azoto (AL2/1-2)
Prod. Ossigeno ed azoto (AL3-AL5)
Compressione azoto (SA 4/2)
Essiccamento aria compressa (SA4/1)

3V CPM
Prod. Mono-nitrotoluene (CPM-1)
Impianto moltipurpose (CPM-3)

AMBIENTE
Impianto di incenerimento
Forno a letto fluido
Lavatore Venturi
Lavatore radiale
Colonna a corpi di riempimento
Filtro a maniche
Impianto di trattamento reflui
Accumulo ed equalizzazione
Chiariflocculazione
Ossidazione biologica – nitrificazione
Sedimentazione secondaria
Denitrificazione e sedimentazione finale
Estrazione, condizionamento, disidratazione

AUSIMONT
Essiccamento Fluorina (FO1)
Prod. Acido fluoridrico tecnico (FO2)
Prod. Acido fluoridrico anidro (FO5)
Prod. Acido fluoridrico soluzione (FO8)
Prod. Gesso granulato (GG1)
Prod. Algofreni serie 100 (FR1/M)
Mix Meforex-Algofreni
Prod. Meforex
Neutralizzazione HCl 32%
Decantazione gesso (SA30)

I processi produttivi sopra evidenziati sono quelli che presentano uno scarico attivo sulla laguna. Quest'ultimo solitamente può essere comune ad uno o più processi e far confluire sia reflui di processo che acque di raffreddamento. Per questo motivo si è ritenuto opportuno, sulla base della documentazione fornita dal Magistrato alle Acque, analizzare i singoli scarichi al fine di individuarne i processi/industrie a monte ed operare una distinzione tra reflui di processo che confluiscono in laguna ed acque di raffreddamento. Questo tipo di informazione consente di depurare un valore di concentrazione dell'inquinante allo scarico finale per l'eventuale fattore di diluizione.

Scarichi industriali attivi

Relativamente all'area industriale di Porto Marghera sono stati censiti dal Magistrato alle Acque 120 scarichi sulla laguna ubicati tra il ponte translagunare che collega Venezia alla terraferma e Punta Fusina. Solo 19 di questi scarichi risultano costantemente attivi; infatti, con l'entrata in funzione nel 1985 dell'impianto di depurazione consortile di Fusina, la maggior parte delle aziende ha provveduto a deviare i propri reflui di processo e quelli civili, un tempo immessi in laguna attraverso i suddetti scarichi, nella rete fognaria afferente all'impianto.
Di seguito vengono brevemente descritti i 19 scarichi permanentemente attivi ubicati nella zona industriale di Porto Marghera. I dati di portata sono quelli dichiarati nella documentazione allegata alla domanda di autorizzazione allo scarico.

Lo scarico unificato **AGIP Petroli** in Canale Vittorio Emanuele III, denominato SM1, di portata complessiva pari a 58.800.000 mc/anno, convoglia i reflui costituiti da:
- acque di raffreddamento;
- acque provenienti dalla zona nord-est dello stabilimento, dall'AgipPetroli Stap, dal deposito costiero e dalla raffineria, previa depurazione di tipo chimico-fisico e

biologico (grigliatura, disoleazione, flottazione, fanghi attivi, sedimentazione), per complessivi 1.900.000 mc/anno circa;
- acque di risulta dell'Isola Petroli e di zavorra delle navi, previa depurazione di tipo chimico-fisico (grigliatura, disoleatura, sedimentazione, flottazione, filtri a sabbia e filtri a carboni attivi), per complessivi 550.000 mc/anno circa.

Lo scarico **SIMAR** in Canale Industriale Nord è uno scarico di sola acqua di raffreddamento per complessivi 524.000 mc/anno.

Lo scarico **ENEL** in Canale Industriale Ovest è costituito dai seguenti **due scarichi** della centrale termoelettrica di Porto Marghera che immettono nel medesimo canale:
- le acque di raffreddamento, pari a ca. 122.000.000 mc/anno, vengono scaricate tramite lo scarico SI1;
- le acque inquinate e le acque meteoriche di prima pioggia, previa depurazione di tipo chimico-fisico (disoleatura, sedimentazione, flocculazione, filtrazione attraverso sabbia e carbone attivo), più le acque di seconda pioggia, per un totale di ca. 300.000 mc/anno, vengono scaricate tramite lo scarico SM1.

Per lo scarico **EDISON** in Canale Industriale Ovest, i reflui sono costituiti dalle acque di raffreddamento dei gruppi termici della centrale termoelettrica, a cui si aggiungono le acque meteoriche e dei servizi per un quantitativo complessivo di circa 133.000.000 mc/anno.

Lo scarico **ENICHEM** in Canale Industriale Ovest, denominato SM9, serve i reparti produttivi di acido solforico più derivati ed il reparto produttivo di acido nitrico, e raccoglie 18.400.000 mc/anno così ripartiti:
- acque superficiali provenienti dalle aree segregate, collegate attraverso una fognatura acida, la quale confluisce in un impianto di neutralizzazione il cui refluo si immette nel suddetto scarico per complessivi 2.630.000 mc/anno ca.;
- acque di raffreddamento dei reparti produttivi per complessivi 15.770.000 mc/anno ca.

Il secondo scarico **ENICHEM** in Canale Industriale Ovest, denominato SM8, serve lo stoccaggio fertilizzanti, il parco serbatoio ovest, i reparti produttivi di acido solforico più derivati, il reparto produttivo di acido nitrico e quello di acqua demi, e raccoglie 9.600.000 mc/anno così ripartiti:
- acque di raffreddamento dei reparti produttivi;
- parte delle acque reflue provenienti dall'impianto di neutralizzazione e chiarificazione asservito al reparto produttivo dell'acqua demi;
- acque dei servizi igienici, previa chiarificazione in fosse settiche e/o tipo Imhoff, e acque meteoriche.

Lo scarico **ALCOA-MEPOSA** in Canale Industriale Ovest, è uno scarico di sola acqua di raffreddamento per complessivi 16.000 mc/anno.

Lo scarico **ENEL** in Darsena Rana/Canale Brentella, è uno scarico di sola acqua di raffreddamento per complessivi 141.756.257 mc/anno.

Lo scarico **ENICHEM** in Darsena Rana/Canale Brentella, denominato SM2, serve l'Enichem (produzione CO, plastificanti, acetici, cianuri e caprolattame), l'Ausimont, la Crion, l'Edison, la Tencara, l'EVC e l'EPC, e raccoglie 27.000.000 mc/anno così ripartiti:

- acque reflue provenienti dai servizi igienici (previa chiarificazione), dai circuiti di raffreddamento, dall'impianto di neutralizzazione dell'Ausimont;
- parte delle acque reflue provenienti dall'impianto di neutralizzazione e chiarificazione asservito al reparto produttivo dell'acqua demi;
- acque meteoriche ricadenti su aree non segregate e altre acque che non necessitano di trattamenti depurativi provenienti dalle varie ditte sopra indicate.

Lo scarico **3V CPM** in Darsena Rana/Canale Brentella, denominato SM1, raccoglie le acque meteoriche non ricadenti su zone inquinate e le acque di raffreddamento dei serbatoi, per complessivi 1.900.000 mc/anno. Le acque inquinate (quelle meteoriche e quelle acide di lavaggio del prodotto) vengono invece inviate all'impianto consortile di Ambiente.

Lo scarico **SAPIO** in Darsena Rana/Canale Brentella, denominato SM1, raccoglie le acque provenienti dai servizi dello stabilimento e dalle zone di imbottigliamento dei gas, previa depurazione mediante fossa settica, grigliatura, vasca di separazione, vasca di disoleazione e trattamento finale con carboni attivi. La portata scaricata è pari a ca. 53.700 mc/anno.

Per quanto concerne **ENEL** in Canale Industriale Sud, le acque di raffreddamento e le acque meteoriche non inquinate vengono scaricate in Naviglio Brenta attraverso lo scarico intermedio SI1 pari a ca. 620.000.000 mc/anno. Invece lo scarico, denominato SM1, per complessivi 2.300.000 mc/a, raccoglie le acque reflue inquinate della centrale previo trattamento di depurazione chimico-fisico.

Lo scarico **ENICHEM** in Canale Industriale Sud, denominatoSM7, raccoglie le acque di raffreddamento dei reparti di cracking, eventuali perdite e/o lavaggi di aree non inquinate dei reparti di cracking e degli impianti dell'Evc Compounds, i reflui dei servizi igienici e le acque meteoriche. La portata allo scarico è di ca. 7.500.000 mc/a.

Lo scarico **ALCOA** in Canale Industriale Sud, denominato SM1, è costituito dalle acque di raffreddamento degli impianti e dalle acque meteoriche provenienti dal dilavamento dei tetti e piazzali dello stabilimento. Le acque reflue vengono scaricate previo trattamento di sedimentazione e disoleatura; la portata allo scarico è di 15.200.000 mc/anno.

Lo scarico **EDISON Termoelettrica** in Canale Malamocco/Marghera, è uno scarico di sola acqua di raffreddamento per complessivi 367.920.000 mc/anno.

Lo scarico **ENICHEM** in Canale Malamocco/Marghera, denominato SM15 (diventato ormai noto anche all'opinione pubblica per il Decreto di sequestro preventivo del 30 marzo 1998), raccoglie e convoglia in laguna i reflui liquidi costituiti da:

- acque di raffreddamento dei cicli produttivi Enichem (cloro soda, clorurati, olefine ed aromatici, TDI, servizi ausiliari), EVC, Marghera Butadiene, Edison;
- acque di processo e meteoriche, previo trattamento depurativo direttamente nel reparto e/o nell'impianto consortile di Ambiente, oltre che dei cicli produttivi precedenti, anche dei seguenti processi produttivi: acetici, cianuri, caprolattame, acido solforico più derivati, servizi ausiliari e logistica per quanto riguarda la parte Enichem; Montefibre, Elf Atochem, EVC.

Associati allo scarico SM15 sono i seguenti impianti di depurazione delle acque di processo provenienti dai vari reparti produttivi:

- chimico-fisico-biologico (Ambiente),
- neutralizzazione,
- demercurizzazione (Enichem),
- strippaggio acque clorurate e trattamento microinquinanti (Enichem, Evc),
- abbattimento cianuri (Enichem, ElfAtochem).

Lo scarico SM15 convoglia in laguna ca. 450.000.000 mc/anno di reflui di cui la parte costituita dalle acque di processo e meteoriche, pari a ca. 11.000.000 mc/anno, passa attraverso l'impianto di depurazione chimico-fisico-biologico di Ambiente e confluisce nell'SM15 attraverso lo scarico parziale denominato SM22.

Lo scarico parziale SM22 scarica i reflui trattati presso l'impianto centralizzato chimico-fisico-biologico di Ambiente nel quale le acque subiscono i seguenti trattamenti: accumulo ed equalizzazione, neutralizzazione, chiariflocculazione, ossidazione biologica e nitrificazione, chiarificazione, flottazione, denitrificazione e per quanto riguarda la parte solida residua ispessimento fanghi, disidratazione fanghi e incenerimento.

All'impianto chimico-fisico-biologico di Ambiente confluiscono, diversamente dagli altri che confluiscono attraverso la vasca baricentrica, i reflui provenienti dagli scarichi SI1, SI2 ed SI3.

- Lo scarico SI1 convoglia ca. 370.000 mc/anno di reflui provenienti dall'impianto di demercurizzazione dell'Enichem, dove, a seguito dell'aggiunta di tiourea, cloro e mercurio reagiscono con la tiourea formando cloruro di sodio e solfuro di mercurio insolubile che viene rimosso per chiariflocculazione ed il mercurio recuperato nel processo.

  Lo scarico SI2 convoglia ca. 300.000-400.000 mc/anno di reflui provenienti dall'impianto di trattamento acque clorurate CS30 dell'Enichem, dove le acque clorurate vengono strippate su due colonne in serie operanti sotto vuoto ed inviate ad un sistema di filtri a tela e a sabbia e, successivamente, ad un sistema di filtri a guardia ed, infine, ad un serbatoio di equalizzazione.

- Lo scarico SI3 convoglia ca. 300.000 mc/anno di reflui provenienti dall'impianto di trattamento acque clorurate CV22/CV23 dell'Evc, dove le acque clorurate vengono inviate a due colonne di strippaggio. La fase organica in testa alla colonna viene riciclata nel processo mentre la fase acquosa, previa filtrazione su una batteria di filtri, viene inviata all'impianto di Ambiente.

Lo scarico **ASPIV** in Canale Malamocco/Marghera, denominato SM1, raccoglie le acque depurate dell'impianto di depurazione consortile di Fusina a cui confluiscono i reflui provenienti dalle fognature civili di Mestre-Marghera e del Mirese, i reflui della fognatura industriale di Porto Marghera ed i reflui extra-fognari conferiti via autobotte/motobarca. Lo scarico complessivo è di ca. 28.000.000 mc/a.

Il primo scarico **ENEL** in Naviglio Brenta, è uno scarico di sola acqua di raffreddamento per complessivi 86.784.400 mc/anno.
Sempre in Naviglio Brenta il secondo scarico **ENEL**, è uno scarico di sola acqua di raffreddamento per complessivi 620.030.000 mc/anno che giunge attraverso uno scarico intermedio denominato SI1 proveniente dalla zona impianti Fusina Ovest (vedi § Enel in Canale industriale Sud).

SCARICHI ATTIVI	Acque inquinate e/o di processo (mc/anno)	Acque bianche e/o di raffreddamento (mc/anno)	SCARICO FINALE (mc/anno)
AgipPetroli **Canale Vittorio Emanuele III**	550.000 (non utilizz.) 1.900.000	56.350.000	SM1 58.800.000
Simar **Canale Industriale Nord**		524.000	SM1 524.000
Enel **Canale Industriale Ovest**	SM1 300.000	SI1 122.000.000	SM1+SI1 122.300.000
Edison **Canale Industriale Ovest**		133.000.000	SM1 133.000.000
Enichem **Canale Industriale Ovest**	2.630.000	15.770.000	SM9 18.400.000
Enichem **Canale Industriale Ovest**			SM8 9.600.000
Alcoa-Meposa **Canale Industriale Ovest**		16.000	SM1 16.000
Enel **Darsena Rana/Canale Brentella**		141.756.257	SM1 141.756.257
Enichem **Darsena Rana/Canale Brentella**			SM2 27.000.000
3V CPM **Darsena Rana/Canale Brentella**	(ad Ambiente)	1.900.000	SM1 1.900.000
Sapio **Darsena Rana/Canale Brentella**			SM1 53.700
Enel - Fusina Ovest **Canale Industriale Sud**	2.300.000	SI1 (in nav. brenta) 620.000.000	SM1 2.300.000
Enichem/Evc Comp. **Canale Industriale Sud**			SM7 7.500.000
Alcoa **Canale Industriale Sud**		15.200.000	SM1 15.200.000
Edison **Canale Malamocco/Marghera**		367.920.000	SM3 367.920.000
Enichem-Ambiente **Canale Malamocco/Marghera**	SM22 11.000.000	439.000.000	SM15 450.000.000
Aspiv **Canale Malamocco/Marghera**	28.000.000		SM1 28.000.000
Enel – Fusina Est **Naviglio Brenta**		87.000.000	SM1 87.000.000

Dei 19 scarichi attivi sulla laguna di Venezia, per quanto emerge dall'analisi sopra riportata dei singoli scarichi, si evince che quelli maggiormente interessati da produzioni "pesanti" (escludendo lo scarico del depuratore consortile ASPIV) sono due e più precisamente lo scarico Agip Petroli in Canale Vittorio Emanuele II e lo scarico Enichem in Canale Malamocco/Marghera. In buona sostanza sul primo insiste tutto il petrolifero mentre sul secondo insiste la quasi totalità del petrolchimico almeno per quanto riguarda gli scarichi di processo. Relativamente a questi due scarichi, per la rilevanza che questi hanno sul carico inquinante in laguna, si è ritenuto opportuno

illustrare dettagliatamente (fonte: documentazione Arpav e progetti di adeguamento presentati ai sensi del Decreto 23.4.98) nei due paragrafi seguenti gli impianti di depurazione preposti alla depurazione dei diversi reflui di processo che in essi confluiscono.

Descrizione degli impianti di depurazione dei reflui afferenti allo scarico AGIP Petroli in Canale Vittorio Emanuele III

Le acque reflue della raffineria vengono raccolte ed inviate al sistema di trattamento tramite la fognatura oleosa, unico sistema fognario della raffineria, oppure tramite sistemi di raccolta dedicati.
Le acque che vengono scaricate nella fognatura oleosa sono originate dai seguenti contributi:

- acque di processo;
- acque provenienti da vari utilizzi (lavaggi apparecchiature, flussaggi, etc.);
- acque sanitarie;
- acque meteoriche provenienti dalle varie aree della raffineria, dalla Zona Nord-Est (parco serbatoi, terminale ferroviario e relative strutture ausiliarie) e dallo Stabilimento Olii Lubrificanti AGIP Petroli (STAP);
- acqua di risulta del trattamento fanghi.

Le acque che non sono convogliate nella fognatura oleosa, sono inviate al sistema di trattamento dell'acqua dolce o dell'acqua salina mediante tubazioni in pressione dedicate. In questo caso i contributi idrici che giungono alla linea di trattamento dell'acqua dolce risultano essere:

- l'acqua proveniente dai due Sour Water Stripper che non viene utilizzata come reintegro dei due desalinatori del grezzo;
- lo spurgo dei due desalinatori dell'unità DP3;
- le acque piovane provenienti dall'Isola dei Petroli, definite acque "bianche".

Le acque di risulta dell'Isola dei Petroli ("acque nere"), comprendono l'acqua di drenaggio dei serbatoi e le acque piovane di una parte dei serbatoi e costituiscono attualmente l'unico contributo che viene stoccato e convogliato alla linea di trattamento dell'acqua salina, dato che la raffineria non riceve navi cisterna che richiedono la gestione ed il trattamento delle acque di zavorra contaminate da idrocarburi.

La raccolta delle acque meteoriche che dilavano le diverse aree della raffineria, della Zona Nord-Est e dello Stabilimento AGIP Petroli (STAP) avviene in modo separato dalla raccolta delle acque meteoriche che dilavano l'isola dei Petroli:

Le acque meteoriche provenienti dall'area Zona Nord-Est vengono inviate, insieme alle acque meteoriche provenienti dalla raffineria e dallo STAP, nella fognatura oleosa e quindi alla linea trattamento acque dolci.

- Le acque dell'Isola dei Petroli, dove sono localizzati i depositi del greggio, vengono raccolte in due sistemi fognari diversi. Il primo, costituito da un anello esterno ai bacini dei serbatoi del grezzo, raccoglie le cosiddette acque nere; queste sono costituite dalle acque meteoriche dei tetti galleggianti, dai drenaggi di tutti i serbatoi e dalle acque meteoriche dei bacini dei serbatoi 160÷165. Il secondo sistema, localizzato all'esterno dei bacini dei serbatoi 160÷165, raccoglie le cosiddette acque bianche, costituite esclusivamente dalle acque meteoriche dei bacini di questi serbatoi.

Le due reti fognarie confluiscono a due diverse stazioni di pompaggio, da dove vengono inviate al trattamento acque "saline" o al trattamento acque "dolci"

L'impianto di trattamento esistente è costituito da due linee: la prima è dedicata al trattamento delle acque dolci (portata massima di 250 m^3/h), l'altra al trattamento delle acque saline (portata massima di 130 m^3/h). Le acque meteoriche, a seconda dell'area in cui sono raccolte, vengono inviate alla rispettiva linea di trattamento.

Linea Acque Dolci. Le acque oleose vengono convogliate in una vasca dove avviene una prima disoleazione effettuata tramite un *discoil*. Gli oli recuperati sono inviati ai serbatoi di recupero, mentre l'acqua viene trasferita alle vasche Farrer.
Nelle tre vasche rettangolari Farrer ha luogo una separazione, per gravità e sedimentazione naturale, dell'olio libero e dei solidi presenti nell'acqua. Gli oli raccolti vengono convogliati ai serbatoi di recupero, mentre i solidi, depositati sul fondo, vengono pompati al serbatoio di accumulo dei fanghi.
L'acqua trattata viene pompata in una prima sezione di una vasca di miscelazione in cui viene addizionata di solfato d'alluminio come agente coagulante, di solfato ferroso per l'abbattimento di eventuali solfuri, di acido solforico o soda caustica per il controllo del pH, il quale viene mantenuto al valore 7.5÷8. Per stramazzo passa in una seconda sezione della vasca di miscelazione (non miscelata) dove viene dosato polielettrolita come agente flocculante.
L'acqua addizionata di prodotti chimici fluisce per gravità al flottatore. Il flottatore è del tipo ad aria disciolta a riciclo parziale. Gli agglomerati "leggeri" vengono portati in superficie utilizzando il processo di flottazione in cui si sfrutta la formazione di microbolle d'aria; queste sono ottenute saturando con aria una porzione pressurizzata dell'acqua uscente e riciclandola, dopo pressurizzazione, all'ingresso della vasca stessa. Le schiume oleose superficiali vengono quindi inviate, insieme al fango di fondo, all'ispessitore; i fanghi in uscita vengono inviati in un serbatoio d'accumulo, l'acqua di lavaggio, insieme agli oli, viene rimandata a monte dell'impianto di trattamento.
L'acqua chiarificata del flottatore viene convogliata per gravità in una seconda vasca di miscelazione, in cui viene addizionata con solfato ferroso per l'abbattimento di eventuali solfuri residui, con acido fosforico ed urea come nutrienti della flora batterica al fine di mantenere un rapporto ottimale tra carbonio, azoto e fosforo.
Di qui, l'acqua giunge nel bacino d'areazione per subire il trattamento biologico. Nella vasca di ossidazione biologica avviene la degradazione delle sostanze inquinanti biodegradabili ancora presenti nel refluo. Nel caso si renda necessario integrare

l'apporto di substrato carbonioso alla biomassa, vi è la possibilità di dosaggio di glicole etilenico. I microrganismi presenti nel fango attivo trasformano le sostanze organiche inquinanti in sostanze innocue quali CO_2, H_2O, materiale mineralizzato. Per sostenere l'attività delle colonie batteriche è necessario un continuo apporto di ossigeno. La torbida aerata passa in due sedimentatori secondari dove avviene la separazione dei fanghi attivi dalle acque trattate. I fanghi di fondo di entrambi i chiarificatori vengono rilanciati a monte della vasca di ossidazione, mentre la schiuma superficiale eventualmente formatasi nel primo sedimentatore viene inviata all'ispessitore.
Le acque depurate vengono avviate a due bacini di calma in serie al fine di permettere un'eventuale ulteriore sedimentazione dei solidi trascinati. Tra i due bacini è inserita una vasca dove sono alloggiate le pompe che alimentano la rete antincendio della raffineria.
L'acqua in uscita dalla seconda vasca di calma viene, infine, scaricata nella canaletta interna di raccolta dell'acqua mare e delle acque saline trattate, che riversa a sua volta nel canale lagunare Vittorio Emanuele III.

Linea Acque Saline. Vengono considerate saline le acque di risulta dell'Isola dei Petroli, definite "acque nere" Queste comprendono l'acqua di drenaggio di tutti i serbatoi localizzati nell'isola e le acque piovane di una parte dei bacini di contenimento dei serbatoi. Queste acque vengono convogliate ai serbatoi di stoccaggio, localizzati nell'area del trattamento effluenti e dotati entrambi di *discoil*. Gli oli recuperati sono inviati al serbatoio di slop.
Il trattamento delle acque saline avviene secondo modalità diverse in condizioni di tempo secco e di tempo piovoso. Nel primo caso la portata media giornaliera di acque saline è relativamente modesta e può quindi essere avviata alla linea di trattamento delle acque dolci, senza causare variazioni di salinità che sarebbero problematiche per la biomassa attiva. Nel secondo caso gli elevati volumi di acqua in gioco non consentono l'invio alla linea acque dolci; viene perciò utilizzata la linea trattamento acque saline, il cui scarico confluisce nella canaletta interna di raccolta degli effluenti di raffineria. Vengono qui di seguito descritte le sezioni di trattamento della linea acque saline:

- Flottazione. I flottatori sono del tipo ad aria indotta. Ogni flottatore è costituito da una precamera di omogeneizzazione del polielettrolita cationico additivato e da quattro "celle" in serie. In ciascuna cella gli inquinanti presenti (oli e solidi sospesi) vengono portati in superficie sotto forma di schiuma oleosa sfruttando l'azione di macrobolle d'aria. Quest'ultime vengono formate disperdendo aria atmosferica nell'acqua da trattare attraverso l'azione combinata di rotori ad alta velocità e statori opportunamente sagomati.
- Filtrazione su sabbia e carbone attivo. L'acqua disoleata viene inviata ai filtri a sabbia per trattenere gli eventuali residui di solidi e particelle oleose. L'acqua filtrata viene quindi inviata ai filtri a carboni attivi per il fissaggio, attraverso l'adsorbimento sui carboni, di eventuali sostanze disciolte che possono contribuire al COD dello scarico.

Descrizione degli impianti di depurazione dei reflui afferenti allo scarico Enichem in Canale Malamocco/Marghera

Lo scarico raccoglie gran parte delle acque di raffreddamento e di lavaggio, di flussaggio, di spurgo di condensa, dei servizi igienici dalle fosse biologiche, etc. che vengono convogliate direttamente in laguna senza alcun trattamento. Invece, per la parte acque reflue di processo che prima di essere immesse in laguna passano per un impianto di depurazione, lo scarico raccoglie:

- le acque reflue in uscita dall'impianto di neutralizzazione S2-SG31 sul quale confluisce la fognatura acida;
- le acque reflue in uscita dall'impianto di depurazione chimico-fisico-biologico SG31 al servizio delle aziende del petrolchimico e di aziende terze.

A monte di quest'ultimo impianto di depurazione SG31 vi sono, per alcuni dei reflui che vi confluiscono, i seguenti impianti di depurazione che hanno lo specifico compito di abbattere alcuni inquinanti con trattamenti specifici a piè d'impianto:

- impianto di demercurizzazione;
- impianto di trattamento clorurati (due impianti, uno Enichem ed uno Evc);
- impianto di trattamento cianuri.

Di seguito vengono descritti i 5 impianti di depurazione che intervengono sulle acque di processo, secondo lo schema sopra evidenziato, prima dello scarico in laguna.

Impianto di neutralizzazione (Ambiente). L'impianto tratta le acque della fognatura acida che riceve gli effluenti del cloro-soda, previo trattamento per la rimozione del mercurio, gli effluenti del TDI e quelli del cracking. Il trattamento consiste in una vasca munita di agitatore nella quale la neutralizzazione avviene mediante una sospensione di idrossido di calce. Il refluo viene quindi inviato allo scarico finale senza alcun sistema di separazione dei fanghi che possono formarsi a seguito della neutralizzazione.

Impianto di demercurizzazione (Enichem). Le acque trattate contengono mercurio principalmente sotto forma di cloruro mercuroso (Hg_2Cl_2), in ambiente fortemente basico (pH=10÷10.5). Esse giungono ad un serbatoio di equalizzazione che ha lo scopo di omogeneizzare i reflui, i quali possono avere sensibili variazioni di densità (scarichi di salamoia da manutenzione celle).
Prima dell'ingresso nella vasca di omogeneizzazione, le acque vengono additivate di tiourea per determinare la precipitazione del mercurio sotto forma di solfuro di mercurio a bassissima solubilità. Il dosaggio viene effettuato in base alla portata, che viene misurata presso l'impianto di trattamento.
È previsto un sistema di controllo dell'alcalinità, la quale viene mantenuta tra 0.5 e 1 g/l mediante il dosaggio di acido, per evitare la formazione di incrostazioni nello stadio di filtrazione.

L'acqua sollevata dalla omogeneizzazione, che contiene mercurio nella quantità di 4÷6 mg/l ed ha una portata di 52 m^3/h, viene alimentata ad un miscelatore rapido per il dosaggio di polielettrolita anionico ed il riciclo dei fanghi estratti dal fondo del chiarificatore. Quest'ultimo è dotato di una zona centrale di flocculazione ed ha una parte degli effluenti che, attraverso un partitore a stramazzo, viene reimmessa in fognatura per il dosaggio della tiourea (circa 6÷7 m^3/h). In totale, quindi, giungono all'impianto circa 52 m^3/h, ma solo 45 di questi rappresentano l'influente netto.
Segue la filtrazione, effettuata con due filtri disposti in serie. Il primo è un filtro a sabbia, il secondo a carbone attivo.
I fanghi generati dal chiarificatore-flocculatore vengono inviati ad uno stadio di lisciviazione operante in discontinuo: si tratta di due reattori aventi ciascuno un volume di 10 m^3, i quali vengono riempiti, una volta a settimana, con acido cloridico (33%) per circa 5 m^3. Vengono quindi aggiunti il fango per i rimanenti 5 m^3 e l'ipoclorito di sodio in funzione del tenore di mercurio presente nel fango. La reazione prosegue per tutta la notte, raggiungendo i 40÷45 °C. Vengono così lisciviati circa 750 kg di sostanza secca alla settimana.
Al mattino, il contenuto dei reattori viene alimentato ad un filtro pressa per la separazione dei fanghi residui (10% circa del quantitativo iniziale). La torta residua contiene ancora mercurio nell'acqua interstiziale: viene pertanto inviata in un forno a 600 °C, il quale distilla sia l'acqua che il sale di mercurio contenuto. I vapori generati vengono trattati in un condensatore a scambio diretto, il cui effluente torna in testa al trattamento. Il gas effluente dal condensatore passa ancora in una colonna a carboni attivi che tratta altri effluenti provenienti dalla sala celle.
La soluzione generata dalla lisciviazione viene stoccata ed inviata ad un trattamento su resine. Il mercurio è presente sotto forma di complesso con il cloruro, del tipo $HgCl_4$, che viene quindi scambiato su una resina anionica forte previa diluizione con acqua demineralizzata.
L'impianto è dotato di due colonne a scambio ionico che operano, settimanalmente, in serie. Sebbene non si raggiunga la saturazione, dopo ciascuna operazione settimanale viene effettuato un ciclo di rigenerazione con acido cloridico concentrato. Lo scarico proveniente dalla seconda colonna viene immesso allo scarico insieme al flusso principale, subendo così una parziale neutralizzazione.
La rigenerazione viene effettuata con acido cloridrico concentrato, il quale si arricchisce di mercurio nel passaggio e viene riutilizzato nel ciclo produttivo soddisfacendo circa il 50 % del fabbisogno.

Impianto di trattamento clorurati (Enichem). Il sistema di trattamento consiste di un impianto di incenerimento dei clorurati e del successivo sistema di trattamento delle acque clorurate.
L'impianto, identificato come reparto CS28, provvede alla termodistruzione di composti clorurati presenti in matrici liquide, semiliquide e solide (acque contaminate, peci umide e peci secche) generati negli impianti di produzione EniChem, da altre società del Gruppo (ad esempio, peci secche/umide da EniChem di Priolo/Brindisi) e da Aziende terze. La capacità di trattamento autorizzata è pari a 18.75 t/anno.

Come conseguenza della presenza di cloro nelle alimentazioni, i fumi di combustione contengono acido cloridrico, il quale viene abbattuto nella sezione di depurazione fumi, producendo acido cloridrico in soluzione acquosa. Attraverso processi di concentrazione e distillazione, l'acido cloridrico viene prodotto anche in forma gassosa.
L'impianto è suddiviso nelle seguenti sezioni:

- Combustione. L'impianto è costituito da due linee di combustione di pari potenzialità attrezzate con eguale numero di apparecchiature. Gli idrocarburi clorurati vengono alimentati in fase nebulizzata mediante vapore nella camera di combustione con linee diverse a seconda del luogo di provenienza dei prodotti. Si migliora l'efficienza della combustione regolando, quando necessario, modeste quantità di metano per mantenere entro i valori ottimali le temperature dei forni (1250°C ± 20°C con eccesso di ossigeno maggiore del 6%).
- Lavaggio fumi ed assorbimento di acido cloridrico. I gas di combustione in uscita dai forni vengono raffreddati e condensati (*quench*) nella prima colonna per contatto diretto con una soluzione di acido cloridrico riciclato dal serbatoio di fondo colonna e successivamente raffreddati nello scambiatore posizionato sul fondo della stessa colonna. L'acido cloridrico formatosi durante la combustione viene assorbito in acqua nella seconda colonna. Dal fondo della colonna viene estratta una soluzione di acido cloridrico alla concentrazione del 27% che viene raccolta in un serbatoio, mentre i gas in uscita dalla colonna vengono convogliati in una colonna di abbattimento, operante con soda, la quale provvede a depurarli dalle tracce residue di acido cloridrico: i gas depurati sono convogliati all'atmosfera tramite l'utilizzo di un camino. La soluzione esausta in uscita dalla colonna di abbattimento viene raccolta in un serbatoio dove viene neutralizzata con bisolfito di sodio ed inviata attraverso la fogna clorurata all'impianto di strippaggio clorurati CS30.
- Concentrazione di acido cloridrico. L'acido cloridrico al 27 % proveniente dal serbatoio viene inviato ad una serie di filtri, a tele ed a resine, per operare la deferrizzazione, o viene concentrato al 32 % in una colonna di assorbimento o distillato per ricavare acido cloridrico gas. I gas in uscita dalla testa della colonna di assorbimento vengono inviati alla colonna di abbattimento alimentata con una soluzione acquosa di soda. I gas inerti escono direttamente in atmosfera, mentre la soluzione sodica esausta viene inviata attraverso la fogna clorurata all'impianto di strippaggio clorurati CS30. L'acido cloridrico al 32 % viene stoccato in serbatoi polmonati alla colonna di abbattimento precedentemente descritta.

L'impianto CS30, avente una capacità nominale di trattamento pari a 2880 m^3/d, riceve le acque contaminate da prodotti clorurati provenienti oltre che dal CS28 anche dai seguenti reparti produttivi EniChem: TD5, DL1/2, Parco Serbatoi Sud (PSS), acque di lavaggio di bonifica (BC1).
Le acque inquinate vengono convogliate in uno dei due serbatoi di polmonazione a tetto galleggiante previa iniezione di soda caustica o acido cloridrico per ottenere un pH prossimo a 7.

Dai serbatoi l'acqua viene inviata in controllo di portata a due colonne che operano sottovuoto. Si effettua lo strippaggio dei clorurati con vapore a 5 ate fornito dalla rete dello stabilimento ed alimentato sul fondo delle colonne.
I vapori di testa, ricchi di prodotti clorurati, vengono inviati negli scambiatori ad acqua mare e nei condensatori al freon che provvedono a portare in fase liquida i composti clorurati stessi. I gas aspirati dalle pompe a vuoto all'interno del processo sono alimentati nell'impianto di incenerimento clorurati CS28. I clorurati liquidi condensati vengono smiscelati dall'acqua in una serie di separatori; la fase acquosa viene riciclata in colonna, mentre la fase organica viene inviata all'impianto di incenerimento clorurati CS28.
Allo scopo di rimuovere dalla corrente liquida i solidi in sospensione, potenzialmente contaminati da microinquinanti, quali policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF), la corrente proveniente dal fondo della seconda colonna viene trattata in filtri a tele per una prima separazione dei solidi, ed in un successivo filtro a sabbia. In uscita da questo l'acqua viene inviata, attraverso filtri di guardia a cartuccia, nel serbatoio di equalizzazione da cui viene inviata al trattamento biologico SG31.

Impianto di trattamento clorurati (Evc). Analogamente all'impianto di trattamento clorurati dell'Enichem il sistema consiste di un impianto di termocombustione (portata max della combustione 45000 Nm^3/h) che tratta tutti gli sfiati clorurati provenienti dall'impianto CV22/23 e CV24, stoccaggio CVM e altri impianti Evc. In particolare, oltre ai gas provenienti dai reattori di ossiclorurazione, l'impianto di termocombustione raccoglie le emissioni provenienti dalla polmonazione dei serbatoi del DCE, quelle provenienti dall'impianto di produzione PVC e contenenti CVM e le emissioni da altri stoccaggi e apparecchiature dell'impianto DCE/CVM nonché le possibili polmonazioni e/o bonifiche delle sfere del CVM, utilizzate per il carico navi o ferrocisterne. Tali reflui vengono raccolti ed inviati in una camera di combustione, mantenuta alla temperatura di 950 °C per mezzo di combustibile ausiliario (metano e/o gas povero). Un ventilatore fornisce l'aria di combustione necessaria a mantenere un eccesso di ossigeno nei fumi pari al 6%. Infine i fumi vengono trattati in una colonna di abbattimento con soda per abbattere il contenuto di acido cloridrico che si è liberato nella reazione di combustione dei clorurati. La soluzione acquosa proveniente dall'abbattimento fumi viene inviata a filtrazione e poi all'impianto SG31 di Ambiente, per cui, diversamente dall'analogo impianto Enichem, i reflui clorurati provenienti dall'impianto di termocombustione Evc vengono trattati a valle della sezione di strippaggio e recupero clorurati.

L'impianto di trattamento acque clorurate tratta, quindi, due flussi: le acque di processo provenienti dall'impianto di ossiclorurazione e le acque provenienti da zone segregate. Il terzo flusso, invece, proveniente dalla termocombustione si immette prima della filtrazione. Il trattamento complessivo consiste delle seguenti fasi di processo:

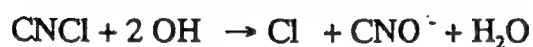
- **Sezione di strippaggio clorurati.** Le acque subiscono prima una correzione di pH intorno ad un valore di 9-12 e poi vengono strippate con aria su due colonne, previo

preriscaldamento; il dicloroetano presente rientra in ciclo e dal fondo delle colonne si preleva acqua pressoché esente da clorurati.

- **Prima decantazione.** I flussi congiunti vengono inviati ad un primo serbatoio di decantazione/flocculazione dove il flusso viene addittivato direttamente in linea di flocculante e nel medesimo serbatoio avviene la separazione per precipitazione. Il contenuto in uscita di solidi sospesi è di 80 ppm.
- **Filtrazione a sabbia.** Il flusso in uscita dalla decantazione viene alimentato a due filtri a sabbia a letto fluido autopulenti. Questi filtri normalmente operano in serie ma possono essere allineati anche in parallelo. Il contenuto in uscita di solidi sospesi raggiunge valori medi di 15-20 ppm. Il flusso d'acqua in uscita dai filtri a sabbia viene inviato ad un piccolo serbatoio da dove in regolazione di livello si alimenta direttamente l'impianto di filtrazione Pall.
- **Filtrazione a candele.** Questo impianto è costituito da due unità che si alternano tra loro garantendo la continuità della filtrazione. Ogni unità è costituita da un contenitore al cui interno sono alloggiate 36 cartucce filtranti costruite con membrane di materiale polimerico (polietilene) e con maglie da 1 micron assoluto. Le acque vengono, quindi, inviate all'impianto SG31 di Ambiente ed in condizioni ottimali la quantità di solidi sospesi contenuti nelle acque finali è al livello di qualche ppm.

Impianto di trattamento cianuri (Elf Atochem). Tutte le acque potenzialmente inquinate da HCN sono segregate rispetto alla rete fognaria della fabbrica, per essere destinate ad un trattamento specifico di depurazione, ed infine al trattamento biologico, prima dello scarico all'esterno dello stabilimento.
La prima fase si esplica mediante ossidazione con ipoclorito di sodio, in apposito impianto sito nell'area di produzione dei cianuri, mentre l'ossidazione per via batterica avviene nell'impianto biologico SG31.
Il processo si basa sull'ossidazione dei cianuri in ambiente alcalino, mediante addizione di soluzioni di ipoclorito di sodio, che produce le seguenti reazioni:

$$CN \;+ ClO \;+ H_2O \rightarrow CNCl + 2\,OH^-$$

$$CNCl + 2\,OH \;\rightarrow Cl \;+ CNO^- + H_2O$$

Come si osserva, la trasformazione passa per un primo stadio che porta alla formazione istantanea di cloruro di cianogeno, che in secondo tempo si idrolizza a cianato. Il processo trasforma quindi i cianuri in cianati, ossia in sostanze molto meno tossiche, in modo da rendere possibile il successivo trattamento biologico.
L'impianto è costituito da tre vasche chiuse, da ca. 300 mc cadauna, immerse in una vasca di contenimento più grande. Le vasche sono internamente rivestite di materiali antiacido (resine epossidiche) e sono alimentate da due collettori fognari, provvisti di valvole di intercetto che rendono le vasche intercambiabili. Le acque da trattare, alimentate in continuo in una delle tre vasche, vengono addizionate di soluzioni di soda, per la correzione del pH, e di soluzione di ipoclorito di sodio (al 17% di Cl_2), per

l'ossidazione dei cianuri. Le altre due vasche sono di riserva e si trovano in assetto di stand-by per entrare in funzione in qualsiasi momento in caso di necessità.

Impianto di trattamento chimico-fisico-biologico (Ambiente). Il processo di depurazione di reflui liquidi e liquidi-fangosi (purchè pompabili), provenienti da impianti EniChem, impianti di altre società interne allo stabilimento e conto terzi, con una portata di 1300 m^3/h, può essere ricondotto alle seguenti sezioni di trattamento:
- stoccaggio ed equalizzazione,
- chiariflocculazione,
- denitrificazione, ossidazione biologica-nitrificazione, post-denitrificazione,
- sedimentazione secondaria.

Il trattamento dei fanghi chimici e biologici di supero dell'impianto di depurazione evolve, invece, attraverso le seguenti fasi:
- ispessimento, condizionamento e disidratazione,
- incenerimento fanghi e trattamento fumi,
- trattamento acque di lavaggio dei fumi.

I reflui, dopo una fase di stoccaggio ed equalizzazione per garantire una alimentazione costante in portata e concentrazione e per creare un effetto polmone tra impianti di processo e trattamento, sono avviati alle fasi di depurazione vere e proprie. Inizialmente sono sottoposti ad una addizione di reagenti chimici, coagulanti e flocculanti per favorire la formazione di fango chimico in grado di inglobare la maggior parte dei solidi sospesi presenti nei reflui. In questa sezione viene, inoltre, conseguita la separazione di eventuali oli parzialmente emulsionati e sostanze inorganiche precipitabili, quali fosfati e idrossidi metallici. Il valore ottimale del pH per accrescere il rendimento della chiariflocculazione è ottenuto con il dosaggio di soluzioni di *spent caustic* e soda caustica. Alla chiariflocculazione fa seguito un triplo stadio biologico:
- denitrificazione,
- ossidazione-nitrificazione-sedimentazione secondaria,
- post-denitrificazione-sedimentazione.

Queste fasi consentono la rimozione delle sostanze organiche biodegradabili e delle sostanze azotate (azoto organico, azoto ammoniacale, azoto nitrico) ad opera del metabolismo di colonie batteriche aerobiche presenti nei fanghi attivi. L'ossigeno necessario ai batteri per la biodepurazione è fornito al *mixed liquor* per via meccanica. L'operazione viene eseguita a temperature elevate (fino anche a 30 °C) per aumentare le rese di nitrificazione, le quali si mantengono in questo modo su valori molto elevati.
Lo stadio biologico genera un effluente chiarificato che giunge, per gravità, allo stadio di flottazione per rimuovere in modo spinto i solidi sospesi provenienti dai decantatori del biologico stesso e i fanghi di supero vengono inviati allo stadio di disidratazione, il quale consiste in uno ispessimento seguito da disidratazione in centrifuga.
Gli effluenti del flottatore vengono in parte sollevati alla post-denitrificazione mentre la parte rimanente costituisce l'effluente finale del trattamento.

Nelle vasche di denitrificazione viene dunque trattata una parte delle acque effluenti dall'impianto di trattamento biologico, contenenti azoto nitrico. Il processo consiste nella denitrificazione biologica dei nitrati in ambiente anaerobico. Per fornire il carbonio organico necessario al metabolismo dei batteri denitrificanti (di tipo eterotrofo) è prevista una aggiunta di acido acetico in soluzione, che costituisce un refluo proveniente dall'impianto della produzione di acetati. Alla denitrificazione segue la separazione dei fanghi mediante sedimentazione. Essi vengono in parte riciclati alle vasche di denitrificazione e in parte (fanghi di supero) inviati agli ispessitori. I fanghi chimici e di supero prodotti dalla depurazione dei reflui sono sottoposti ad una fase di condizionamento chimico con l'addizione di una soluzione di polielettrolita e quindi alla disidratazione meccanica (estrattore centrifugo). Le acque chiarificate vengono miscelate con il flusso uscente dalla chiarificazione finale e quindi scaricate in laguna.

Lo smaltimento dei fanghi avviene tramite una fase di incenerimento condotta in un forno a letto fluido. Il processo di ossidazione viene condotto ad una temperatura superiore a 950°C, ottenuta bruciando ingenti quantitativi di reflui e fanghi, i quali presentano un potere calorifico piuttosto basso. I prodotti della combustione sono sottoposti ad un trattamento per la rimozione delle sostanze inquinanti che si sviluppa in quattro stadi. Nel primo si provvede al raffreddamento dei fumi fino a temperature inferiori a 100°C mediante l'utilizzo di *scrubber* ad acqua, che determina anche l'abbattimento della maggior parte del particolato e l'assorbimento di parte dei gas inquinanti e in particolare dell'SO_2.
Nel secondo stadio si completa l'abbattimento del particolato e, con l'utilizzo di acqua di lavaggio bonificata con soda caustica, dell'acido cloridrico e solfidrico. Nel terzo stadio vengono completati i processi di assorbimento (condensazione e lavaggio in torre a riempimento). Nel quarto stadio si ha un passaggio dei fumi su un filtro a maniche per l'ulteriore abbattimento delle polveri e del particolato. Il passaggio dei fumi sul filtro a maniche viene preceduto da un loro riscaldamento fino ad una temperatura di circa 110°C.

Segue la sezione per il trattamento delle acque di lavaggio dei fumi: le acque scaricate dalle torri, ad una portata di circa 200 m^3/h, sono alimentate ad un ispessitore del volume di 1100 m^3, e subiscono pure una correzione manuale del pH mediante agente basificante. I fanghi estratti dal fondo dell'ispessitore vengono inviati ad uno stadio di disidratazione su filtro a tamburo sottovuoto (Dorr-Oliver). Infine, le acque vengono raffreddate in una torre evaporativa ed inviate allo scarico finale o, a monte dell'impianto SG31, allo stadio di equalizzazione.

Descrizione del bacino scolante

Il mezzo di trasmissione alla laguna di Venezia del carico inquinante generato nei territori dell'entroterra è il deflusso delle acque per cui la conoscenza delle modalità di trasporto delle acque attraverso la rete idraulica superficiale e della fitta rete dei canali di bonifica risulta premessa indispensabile per l'identificazione dei territori che contribuiscono all'inquinamento lagunare. Secondo l'ultimo aggiornamento del Piano Direttore della Regione Veneto (ottobre 1998) l'elenco dei Comuni facenti parte del Bacino Scolante è il seguente:

Provincia di Venezia
Campagna Lupia
Campolongo Maggiore
Camponogara
Caverzere
Chioggia
Cona
Dolo
Fiesso d'Artico
Fossalta di Piave
Fossò
Jesolo
Marcon
Martellago
Meolo
Mira
Mirano
Musile di Piave
Noale
Pianiga
Quarto d'Altino
Salzano
Scorzè
Spinea
Strà
S. Maria di Sala
Venezia
Vigonovo

Provincia di Treviso
Altivole
Asolo
Breda di Piave
Casale sul Sile
Caerano S. Marco
Castel di Godego
Castelfranco Veneto
Cornuda
Maser
Mogliano Veneto
Monastier
Monfumo
Morgano
Preganziol
Quinto di Treviso
Resana
Riese Pio X
Roncade
S. Biagio di Callalta
Zenson di Piave
Zero Branco

Provincia di Padova
Agna
Anguillara Veneta
Arquà Petrarca
Arre
Arzegrande
Bagnoli di Sopra
Baone
Battaglia Terme
Borgoricco
Bovolenta
Brugine
Cadoneghe
Campodarsego
Camposampiero
Candiana
Due Carrare
Cartura
Cittadella
Codevigo
Conselve
Correzzola
Este
Galzignano Terme
Legnaro
Loreggia
Massanzago
Monselice
Montegrotto
Noventa Padovana
Padova
Pernumia
Piombino Dese
Piove di Sacco
Polverara
Ponte S. Nicolò
Pontelongo
Pozzonovo
Saonara
Solesino
S. Angelo
S. Elena
S. Giorgio delle Pertiche
S. Giorgio in Bosco
S. Giustina in Colle
S. Martino di Lupari
S. Pietro Viminaro
Terrassa Padovana
Tombolo
Trebaseleghe
Tribano
Vigonza
Villa del Conte
Villanova

Gli apporti del Bacino Scolante raggiungono la laguna di Venezia in 27 diversi punti di immissione distribuiti lungo l'intero sviluppo della gronda lagunare, dalla Valle di Brenta fino al litorale del Cavallino. La portata media annua scaricata in laguna è stata valutata dell'ordine di 30 mc/s.

Una stima dei carichi inquinanti di natura industriale che raggiungono la laguna dal Bacino Scolante è riportata nel già citato Piano Direttore. Tale stima, che a tutt'oggi sembrerebbe essere l'unico dato strutturato sugli apporti di inquinante da fonti industriali attraverso il Bacino Scolante, è stata aggiornata nel novembre del 1998 utilizzando una serie di nuovi referti di analisi forniti dall'ARPA Veneto ed è stata messa a disposizione dell'ANPA dalla Direzione Regionale Tutela dell'Ambiente per le valutazioni inerenti la selezione dei processi produttivi fonte delle dieci sostanze inquinanti vietate dai decreti Ronchi-Costa.

I referti riguardano 14 campioni prelevati in Provincia di Treviso, 18 campioni prelevati in Provincia di Venezia e 20 prelevati in Provincia di Padova, e sono relativi alle seguenti 14 tipologie di attività:

1. autolavaggi, autofficine, carrozzerie
2. galvaniche e trattamento metalli
3. industria chimica e farmaceutica
4. trasformazione prodotti alimentari
5. lavorazione materie plastiche
6. tipografia e stampa
7. industria metalmeccanica
8. allevamenti ittici
9. industria manifatturiera, tessile
10. macellazione
11. cartiere
12. lavaggio graniti e inerti, cementifici
13. trasformazione prodotti
14. vetreria

Da questa recente campagna analitica che riguarderebbe un volume complessivo di scarichi di 20.391.590 mc/anno, pari a ca. il 12% di quello totale industriale valutato nel Piano Direttore, è stato possibile avere un quadro di riferimento abbastanza attendibile dell'attuale situazione in termini di apporto per singolo inquinante e per tipologia di attività produttiva.

MIGLIORI TECNOLOGIE DI PROCESSO E DEPURAZIONE DI REFLUI LIQUIDI IN RELAZIONE ALLE DIECI SOSTANZE O FAMIGLIE DI SOSTANZE INQUINANTI REGOLAMENTATE DAL PUNTO 6 DEL DECRETO DEL 23 APRILE 1998 E DAL COMMA 1 DELL'ART. 3 DEL DECRETO DEL 16 DICEMBRE 1998

Panoramica sulle dieci sostanze o famiglie di sostanze inquinanti vietate

Diossine

Con la denominazione di "diossine" si indicano gli eteri aromatici ciclici clorurati (con un numero di atomi di cloro che può variare da 1 a 8), raggruppabili nelle due categorie delle policlorodibenzodiossine (PCDD) e dei policlorodibenzofurani (PCDF). Le diossine sono solide e presentano elevati punti di fusione e di ebollizione, una limitata solubilità in acqua e una bassa tensione di vapore. La diossina più tossica è la 2,3,7,8 tetraclorodibenzodiossina che è considerata cancerogena (International Agency for Research on Cancer, 1997); in ogni caso, non si può ancora considerare sufficientemente consolidato il quadro dei dati tossicologici sull'uomo quando l'esposizione è di modesta entità, ma prolungata nel tempo (come nel caso delle emissioni da inceneritori).
Le diossine si formano come sottoprodotti in vari processi industriali (processi chimici, processi metallurgici, processi di rigenerazione dei carboni attivi esausti, sbianca della pasta di cellulosa, ecc.). In particolare, nell'industria chimica possono produrre diossine tutti i processi che utilizzano composti clorurati in condizioni specifiche (alta temperatura, presenza di iniziatori radicalici, ecc.). Un'altra sorgente antropica di diossine è rappresentata dai processi termici, sia localizzati (ad esempio forni e caldaie industriali, centrali termiche ed elettriche, torce ed inceneritori di rifiuti urbani o industriali) sia diffusi (impianti di riscaldamento, veicoli a motore). Nei processi termici le diossine si formano attraverso reazioni di condensazione in fase omogenea di clorofenoli e clorobenzeni ottenuti per via radicalica ad alta temperatura nelle camere di combustione; un altro meccanismo di formazione delle diossine è legato all'azione catalitica svolta da alcuni metalli presenti nelle ceneri volanti.
Le diossine possono essere contenute in residui contaminati smaltiti in discarica o sul suolo, con conseguente pericolo di diffusione nell'ambiente.

Policlorobifenili

I policlorobifenili (PCB) sono costituiti da due anelli benzenici legati fra di loro, con alcuni atomi d'idrogeno sostituiti con atomi di cloro. In molti paesi del mondo è vietata da tempo la loro produzione a causa dell'accertata cancerogenicità. Si sospetta altresì che i PCB possano provocare danni genetici.

Inoltre i PCB possono trasformarsi in diossine per effetto della temperatura. I PCB sono caratterizzati da elevata persistenza nell'ambiente dove tendono ad associarsi con le componenti organiche dei terreni e dei sedimenti; essi tendono, altresì, a bioaccumularsi negli organismi acquatici.
In passato i PCB hanno trovato un diffuso impiego come liquidi dielettrici nei trasformatori, come agenti plastificanti in vari comparti industriali (adesivi, tessili, sigillanti, ecc.), come ritardanti di fiamma, come fluidi trasportatori di calore, ecc.
Attualmente la produzione mondiale di PCB è praticamente nulla. La quantità di PCB presente sul pianeta è proveniente dalle passate produzioni ed è stimata intorno a 1200 milioni di kg, di cui 400 per usi non confinati, e quindi di difficile individuazione, e 800 per usi confinati. Gli 800 milioni di kg per usi confinati rappresentano una sorta di "riserva" di cui circa 1/3 è stimabile sia finita in discarica mentre circa 2/3 dovrebbero essere tutt'oggi "in servizio"

Pesticidi organoclorurati

Caratteri distintivi di questi pesticidi (aldrin, dieldrin, endrin, DDT, ecc.) sono la tossicità e la persistenza nell'ambiente dovuta alla resistenza all'attacco biologico (per es., nei suoli la degradazione del DDT in un anno è compresa fra 1,7 e 4,9 %). E' stato accertato che il DDT e numerosi altri pesticidi clorurati provocano il cancro in animali da esperimento.
Molti pesticidi organo clorurati che sono stati rinvenuti nella laguna : Aldrin, Dieldrin, Endrin, DDT, sono vietati da tempo nella maggior parte dei paesi più industrializzati. La loro provenienza può essere attribuita, in buona parte, all'inquinamento diffuso di origine agricola sia per fenomeni di *run off* che di percolazione. Questi composti hanno una solubilità ridottissima, ma possono essere mobilizzati per fenomeni di co-solubilizzazione da parte delle sostanze umiche presenti nella fase acquosa del suolo.
Per quanto non più commercializzabili in ambito UE si deve tenere presente la possibilità che alcuni di questi composti siano prodotti per paesi extra comunitari, mentre altri possono essere impiegati come intermedi per la produzione di altri preparati; ad esempio il DDT è impiegato per la produzione di Dicofol, un acaricida in commercio.

Tributilstagno

Lo Sn^{IV} è un elemento metallico con proprietà fortemente biocide nei confronti di alghe e di altre biocenosi acquatiche. La sua azione si esercita anche nei riguardi dei pesci e dei molluschi con conseguenti gravi effetti ecologici.
A partire dagli anni Ottanta hanno trovato diffusa applicazione pitture antivegetative (atte alla prevenzione dello sviluppo di biocenosi acquatiche sullo scafo delle imbarcazioni) del tipo pulente-ablativo; le pitture sono costituite da Cu_2O, politributilstagnometacrilato (insolubile in acqua) e un polimero solubile in acqua (la cui

solubilizzazione è però rallentata dall'intimo mescolamento con il polimero a base di stagno); questa particolare formulazione consente un graduale rilascio di biocida e una conseguente protezione degli scafi per almeno 3 anni.

Idrocarburi policiclici aromatici

Gli IPA, cioè gli idrocarburi policiclici aromatici (benzoantracene, benzopirene, benzofluorantene, ecc.), sono caratterizzati da cancerogenicità molto elevata. Quando presenti in atmosfera, gli IPA possono rimanere allo stato gassoso o essere adsorbiti su aerosoli. Quando presenti in acqua, possono essere disciolti o adsorbiti su materiale particolato. La ripartizione degli IPA fra fase solida e fase fase fluida (acqua o gas) dipende da vari parametri (temperatura, pressione, dimensione e tipo delle particelle, tensione di vapore e punto di fusione degli IPA).
Sorgenti antropiche di IPA sono il riscaldamento domestico, la produzione di energia, i processi termici industriali (per es., la distillazione del catrame), l'incenerimento dei rifiuti urbani e industriali, l'utilizzo di carburanti per la navigazione.

Arsenico

L'arsenico metallico ha limitate applicazioni in alcune leghe: viene utilizzato in piccole concentrazioni negli ottoni ad alto tenore in zinco per migliorarne alcune caratteristiche, nel piombo e alcune sue leghe per aumentarne la durezza a temperature elevate e negli acciai per talune particolari applicazioni. A purezza elevatissima viene impiegato per la preparazione di arseniuri (in particolare di gallio, indio e tallio) utilizzati come semiconduttori in elettronica per produzioni di diodi (LED), detector ad infrarossi e laser.
La maggior parte dell'arsenico è utilizzata o come As_4O_6 (come ossidante nella fabbricazione del vetro, nella produzione di zinco per via elettrochimica, nell'industria del pellame, come insetticida, come agente protettivo del legno) o sotto forma di composti ottenuti a partire da questo ossido. In particolare vi è un notevole impiego di acido arsenico e di arseniati di calcio e di sodio in agricoltura come insetticidi anticrittogamici, diserbanti e defolianti.
Composti organoarsenici hanno avuto notevole importanza in medicina come chemioterapici, in particolare contro la sifilide, ma sono stati poi soppiantati dagli antibiotici.
Vi è, infine, un certo consumo di di- e trisolfuro di arsenico come depilante in conceria e per la preparazione delle polveri per fuochi artificiali.

Cadmio

Più del 50% della produzione di cadmio metallico viene utilizzato nella cadmiatura quale protezione superficiale di materiali metallici. Un minor consumo di cadmio si ha

in leghe speciali, come quelle a basso punto di fusione a base di cadmio, bismuto, stagno, piombo ed indio (impiegate per dispositivi di sicurezza antincendio, etc.), quelle a base di cadmio, nichel, rame e argento, utilizzate per cuscinetti, quelle a base di cadmio e zinco impiegate nella saldatura dell'alluminio. Inoltre, il cadmio è presente molto spesso come impurezza nei composti dello zinco. Il cadmio metallico è impiegato anche come materiale di schermo nei reattori nucleari e nelle batterie alcaline al nichel-cadmio.
Come composti il cadmio trova impiego come stabilizzante per plastiche e come pigmento. Sotto forma di solfuro di cadmio, insieme al solfuro di rame, trova impiego nelle celle solari.

Cianuri

Sono i sali dell'acido cianidrico; il termine è riservato di norma ai composti inorganici, mentre i cianuri organici sono chiamati nitrili o, se derivati dalla struttura isomera, isonitrili.
Vengono preparati per azione di carbonio e azoto su ossidi metallici e sono assai tossici. Molti cianuri metallici sono insolubili in acqua; quelli alcalini sono solubili e formano facilmente complessi: sono perciò largamente impiegati nella metallurgia dell'oro e dell'argento, nella galvanostegia e nella disinfestazione degli ambienti.
I cianuri dei metalli alcalini (tra cui il cianuro di sodio, NaCN) presentano analogie strutturali con gli alogenuri alcalini. Importanti sono i cianuri dei metalli di transizione, che possono essere semplici (AgCN o AuCN) oppure trovarsi in forma di cianocomplessi.

Mercurio

Il mercurio metallico, che viene in genere commercializzato in recipienti d'acciaio, è largamente utilizzato per le sue peculiari caratteristiche (basso punto di fusione, elevata densità e tensione superficiale, notevole inerzia chimica), in apparecchiature elettriche di vario tipo, quali lampade ultraviolette, pompe da vuoto a diffusione di mercurio, pile a secco, manometri, termometri e regolatori di portata dei gas. Altri impieghi si sono avuti, ed in parte si hanno tuttora, per catodi liquidi in vari processi elettrolitici industriali, tra cui quello cloro-soda (metodo delle celle ad amalgama), e per formare amalgame con molti metalli. Composti organici e inorganici del mercurio vengono impiegati come antiparassitari e fungicidi in agricoltura, in taluni prodotti farmaceutici ed in chimica come catalizzatori di numerose sintesi.

L'ossido di mercurio (HgO) è particolarmente reattivo: al di sopra dei 500 °C si decompone nuovamente negli elementi ed è in grado di ossidare molte sostanze riducenti (idrogeno, diossido di zolfo, formaldeide) con formazione di mercurio

metallico. L'ossido ha applicazioni come fungicida, come componente di vernici navali ed in alcuni tipi di pile a secco.
Tra gli alogenuri mercurosi il cloruro mercuroso (Hg_2Cl_2), che ha tuttora alcuni impieghi in campo farmaceutico, è utilizzato nel cosiddetto elettrodo a calomelano.
Tra gli alogenuri mercurici il più importante è il cloruro mercurico ($HgCl_2$) che è utilizzato come catalizzatore, intermedio per la sintesi di molti composti del mercurio, disinfettante (in soluzione molto diluita), fungicida e in fotografia.
Il fulminato di mercurio [$Hg(CNO)_2$] è un solido cristallino giallognolo, insolubile in acqua, che detona violentemente per urto o riscaldamento e pertanto ha applicazione come componente di esplosivi.
Il solfato mercuroso (Hg_2SO_4) ha applicazione come componente delle pile standard tipo Clark e Weston.
Sono noti e largamente impiegati come insetticidi, fungicidi e in campo farmaceutico come diuretici o antisettici numerosissimi composti organici del mercurio, tra cui risultano particolarmente stabili quelli che presentano legami C-Hg.
La solubilità del mercurio in acqua dipende fortemente dalla temperatura e decresce con il decrescere di quest'ultima e può essere ulteriormente ridotta per aggiunta di sali (es. NaCl).

Piombo

I campi di impiego del piombo sono numerosi. L'utilizzazione principale si ha nelle costruzione di accumulatori elettrici, dove si usano negli elettrodi e nelle griglie sia piombo metallico sia ossidi di piombo. Altri usi importanti si hanno nell'industria chimica, in edilizia, nell'industria elettrica, nella fabbricazione di schermi protettivi dalle radiazioni (in particolare neutroni, elettroni, raggi X e γ) e dai rumori, ed infine nella produzione di munizioni.
E' un componente di molte leghe a basso punto di fusione, impiegate in circuiti elettrici, in sistemi di allarme antincendio e per saldature a bassa temperatura, nonché di leghe antifrizione. Minori quantità di piombo vengono utilizzate negli acciai per migliorarne la lavorabilità.
Una parte notevole della produzione di piombo è assorbita dalla preparazione di composti sia inorganici (ossidi, carbonati, cromati, impiegati nell'industria dei vetri e in quella delle vernici), sia soprattutto organici, quali stabilizzanti per resine viniliche ed insetticidi, additivi antidetonanti per le benzine; tra questi ha grande importanza il piombo tetraetile $Pb(C_2H_5)_4$.

Numerosi sono i composti aventi interesse pratico. Il monossido (PbO) trova impiego nella preparazione di piastre per accumulatori, nell'industria della ceramica e in quelle del vetro e della gomma. L'ossido salino ($PbO_2 \cdot 2PbO$) costituisce il pigmento noto come "minio" Il biossido (PbO_2) viene usato in chimica organica, in pirotecnica, nella fabbricazione dei fiammiferi, nella preparazione di elettrodi, etc. Fra i sali di maggior interesse pratico si ricordano: gli arseniati, acido, basico e neutro, usati come insetticidi

in agricoltura fin dagli inizi del secolo scorso; il carbonato basico, pigmento bianco di buon potere ricoprente, un tempo molto usato; il cromato, pigmento per vernici e ossidante; l'azoturo, esplosivo innescante molto attivo; il fosfato, additivo stabilizzante per materie plastiche, così come vari altri derivati (stabilizzanti al piombo); l'acetato basico, la cui soluzione, nota come "acqua vegeto-minerale", costituì un popolare rimedio come risolvente e antidolorifico per contusioni, distorsioni etc.; il tetracetato di piombo [$Pb(CH_3COO)_4$] che viene utilizzato in chimica organica come ossidante selettivo. Fra i composti organometallici del piombo hanno particolare interesse applicativo i piombo-alchili (piombo tetrametile e piombo tetraetile) come antidetonanti nelle benzine e come catalizzatori di polimerizzazione nell'industria delle materie plastiche.
Sotto forma di lega metallica il piombo trova applicazione principalmente nelle batterie. Nell'industria chimica, che lavora con sostanze particolarmente aggressive le leghe sono utilizzate per tubi e rivestimenti di recipienti; in edilizia sotto forma di tubi di scarico. Un'applicazione importante in passato, ma oggi in forte declino, è quella dei caratteri per stampa. Infine, nelle installazioni mediche ed industriali il piombo è impiegato per schermare le radiazioni di sorgenti di raggi X e γ.

Analisi del quadro autorizzativo e delle normative comunitarie e internazionali

Normativa di riferimento per le autorizzazioni

I titolari agli scarichi hanno ricevuto autorizzazioni sulla base dei limiti tabellari contenuti nel **DPR 962/73** recante le norme per la "Tutela della città di Venezia e del suo territorio dagli inquinanti delle acque"
Il DPR 962/73 fu emanato in attuazione di quanto disposto dalla **legge 16 aprile 1973, n. 171**, concernente interventi per la salvaguardia di Venezia, che all'articolo 9, comma terzo, conferiva delega al Governo per la emanazione, tra l'altro, di norme sulla determinazione delle caratteristiche degli impianti di depurazione e dei requisiti delle acque scaricate nella laguna o nei corsi d'acqua che comunque si immettano nella laguna nonché per la concessione di contributi ad enti pubblici, imprese o privati per la realizzazione di opere di difesa dagli inquinamenti delle acque e per la statuizione del potere da parte della regione Veneto di surrogarsi ai privati non adempienti all'obbligo di costruire impianti di depurazione.
È importante osservare che il *combinato disposto della 171/73 e del DPR 962/73 chiarisce che la regione Veneto e il* Magistrato alle Acque *di Venezia, nell'ambito delle rispettive competenze, sono responsabili dei provvedimenti, anche autorizzativi, necessari ad assicurare la tutela del territorio dagli inquinamenti delle acque.*
In particolare, le autorizzazioni concesse a Porto Marghera sono basate sui limiti superiori contenuti negli allegati del DPR 962/73 e sono relative allo scarico che veicola l'effluente complessivo trattato dal titolare allo scarico.
Nella tabella 1 sono stati riassunti i limiti di emissione contenuti nell'allegato del citato DPR 962, relativamente alle dieci sostanze vietate dai decreti 23 aprile 1998 e 16 dicembre 1998. Sempre nella tabella 1 sono stati riportati, a titolo di riferimento, anche i limiti previsti dalla legge 319/76, la cosiddetta legge Merli, recante norme per la tutela delle acque dall'inquinamento, pur se la laguna di Venezia è ritenuta non assoggettata alla regolamentazione degli scarichi contenuta nella legge 319/76.

Sempre in tabella 1 sono riportati anche i limiti estratti dal **Piano Regionale di Risanamento delle Acque (PRRA)** adottato dal Consiglio Regionale del Veneto in data 1/9/1989, e dunque successivamente all'emanazione della legge 171/73. Quest'ultimo documento è da segnalare perché contiene anch'esso limiti allo scarico degli inquinanti per le autorizzazioni. Tali limiti sono differenziati a seconda che lo scarico sia in un corso d'acqua esterno o interno al bacino scolante in laguna. Essi, nel caso di scarico interno al bacino scolante, sono coincidenti con i limiti del DPR 962/73 ad eccezione del limite per il mercurio che risulta raddoppiato.

È possibile osservare che, in tutti i provvedimenti citati, si riscontrano valori limite estremamente alti ove confrontati con i dati contenuti nel **documento del CNR, Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA)**, del 6/12/96 recante una proposta in merito alla

valutazione dei carichi ammissibili ed alla fissazione dei limiti allo scarico applicabili alla laguna di Venezia. In quest'ultimo documento sono stati valutati gli obiettivi di qualità per la laguna di Venezia (in termini di valore imperativo e valore guida) e, partendo da un modello di simulazione della dinamica lagunare e dalla conoscenza quantitativa degli scarichi, sono stati fissati i carichi massimi ammissibili nonché i conseguenti limiti allo scarico, per due ipotesi di mescolamento (completo e incompleto) delle acque in laguna e per tre differenti ipotesi di consistenza degli scarichi.
Nella tabella 2 sono riassunti i dati del documento CNR/IRSA, limitatamente all'ipotesi più conservativa di mescolamento incompleto delle acque della laguna.
È interessante osservare che nel caso delle cinque sostanze vietate dal Decreto 23 aprile 1998 il carico ammissibile non è stato neppure calcolato dal momento che, tanto sulla base della considerazione dei livelli di concentrazione già raggiunti quanto sulla base della considerazione dei potenziali apporti da fonti diffuse, si ritiene che per tali inquinanti debbano del tutto eliminarsi carichi addizionali da fonti puntiformi. Il documento pertanto precisa che *"relativamente alla classe degli IPA, dei pesticidi organoclorurati, delle diossine, del tributilstagno, ... , non si ritiene di poter indicare un limite allo scarico perché questo dovrebbe tendere, nel caso sia impossibile limitarne la fonte, al valore obiettivo imperativo fissato. Relativamente ai PCB, infine, per i quali i livelli ambientali hanno già superato la soglia di attenzione identificabile nei valori della US EPA per la protezione della vita acquatica e della salute umana, ... , si ritiene utile proporre una eliminazione completa dei composti afferenti a tale classe"*

Altra normativa applicabile nell'area di Porto Marghera, questa volta non necessariamente allo scarico finale autorizzato ma potenzialmente anche all'uscita degli impianti di processo e di trattamento interni allo stabilimento, è il **Decreto Legislativo 133/92** che tratta di "scarichi industriali di sostanze pericolose" Quest'ultimo Decreto stabilisce :
all'art. 5 che *"lo scarico di uno stabilimento industriale* (che sembra doversi intendere la singola unità produttiva) *... deve essere dotato di autorizzazione se contiene una più sostanze elencate nell'elenco I dell'allegato A"* ;
all'art.7 che *"le disposizioni autorizzative si applicano agli scarichi contenenti le sostanze pericolose indicate nell'elenco I dell'allegato A, per le quali sono fissati valori limite di emissione nell'allegato B, con decorrenza dalla data del* Decreto *previsto dall'Art.2, comma 3* (Decreto del Ministro dell'ambiente, tuttora non emanato, che doveva sostanzialmente completare il quadro dei limiti e delle migliori tecnologie disponibili, in modo omogeneo sull'intero territorio nazionale) ;
all'art. 11 che *"i valori limite di emissione si applicano, normalmente, al punto in cui le acque di scarico ... fuoriescono dal singolo impianto industriale ..."* .
È interessante osservare che le dieci sostanze vietate ai sensi dei decreti del 23 aprile 1998 e del 16 dicembre 1998 sono tutte comprese nell'allegato A, elenchi I e II, del citato Decreto legislativo 133/92. Per molte di esse però non esiste alcun limite proposto. La tabella 3 fornisce un quadro riassuntivo dei limiti prescritti dal Decreto 133/92, limitatamente alle 10 sostanze vietate dai decreti Ronchi-Costa, sia in termini di

concentrazione che, limitatamente ad alcune specifiche produzioni, in emissioni in massa per unità di prodotto o di inquinante trattato.
Dalla lettura della tabella 3 si comprende come il Decreto 133/92, pur se riferito solo ad alcune classi di inquinanti, sia molto simile, come finalità, al Decreto per la definizione delle migliori tecnologie per gli impianti che scaricano nella laguna di Venezia. Esso infatti stabilisce limiti di emissione per le sostanze pericolose, sia in termini di concentrazioni sia in massa per unità di prodotto. Esso, come nel caso del Decreto sulle tecnologie, stabilisce che i limiti possono essere verificati sul refluo uscente dall'unità produttiva ed affronta anche il problema della miscelazione con altri reflui.
All'art. 6, comma 2, infatti si dice che *"in caso di diluizione, il valore limite di emissione riferito alla concentrazione massima di una sostanza ammissibile nello scarico va diviso per il fattore di diluizione, anche se la diluizione è effettuata con scarichi contenenti sostanze inquinanti diverse, sempre che la diluizione non produca una modifica sulla sostanza che comporti una riduzione o un annullamento dell'inquinamento"*
Ovviamente si tratta di un principio il cui rispetto è difficilmente verificabile in esercizio. Se la diluizione è ammessa, infatti, alla diminuzione del limite corrisponde una proporzionale diminuzione della concentrazione di inquinante nella corrente fino a valori difficilmente rilevabili con i normali metodi di misura.

Ulteriore normativa nazionale rilevante

Ulteriori e recenti provvedimenti legislativi e normativi rilevanti per la laguna di Venezia sono :

- il Piano per la Prevenzione dell'inquinamento ed il risanamento delle acque del bacino idrografico immediatamente sversante nella laguna di Venezia (Piano Direttore), adottato dalla Giunta Regionale del Veneto nell'ottobre 1998 ed in attesa di approvazione da parte del Consiglio Regionale;
- il Testo Unico sulla Tutela delle Acque dall'Inquinamento già approvato ed in attesa di pubblicazione.

Il Piano Direttore recentemente adottato dalla Giunta Regionale del Veneto rappresenta il più avanzato strumento di programmazione regionale in materia di prevenzione dell'inquinamento idrico. Esso è importante perché stabilisce gli obiettivi di prevenzione e definisce le linee guida per perseguire tali obiettivi. In particolare per il settore industriale, si prevede l'attuazione di un progetto di controllo, finissaggio e riuso degli effluenti industriali, da attivarsi in sinergia con quello dello scarico urbano a Fusina, volto a controllare la maggior parte degli scarichi idrici diretti in laguna.
Il Testo Unico sulla Tutela delle Acque, infine, propone una tabella contenente i limiti di emissione per le acque reflue industriali, sia in corpo idrico superficiale che al suolo. I limiti proposti sono riassunti nella tabella 4, relativamente alle sostanze vietate dai Decreti 23 aprile 1998 e 16 dicembre 1998.

Il Testo Unico recepisce anche i contenuti del Decreto 133/92 fissando limiti di emissione per unità di prodotto riferiti a specifiche produzioni. Per quanto attiene gli inquinanti vietati dal Decreto Ronchi-Costa, la proposta è identica alla tabella del Decreto 133/92 ad eccezione dell'emissione di cadmio, nel caso di fabbricazione dei composti del cadmio, che è stata ridotta da 0.5 a 0.2 g/kg di cadmio trattato, e dell'emissione media giornaliera di pesticidi clorurati, nel caso di produzione di aldrin, dieldrin ed endrin, che è stata ridotta da 10 μg/l a 4 μg/l.

Sintesi del quadro normativo nazionale

A conclusione del riassunto del quadro normativo nazionale rilevante per Porto Marghera, in termini di autorizzazioni e limiti di emissione allo scarico, è possibile riportare alcune considerazioni di sintesi :

- non esiste ad oggi alcun provvedimento autorizzativo, nei confronti delle imprese operanti nel polo industriale di Marghera, che regoli le emissioni delle sostanze vietate dal Decreto del 23 aprile 1998 , dall'analisi della documentazione disponibile risulta, tuttavia, che sul solo impianto ENICHEM di trattamento delle acque clorurate (il CS30) sia stato fissato, dal Magistrato alle Acque, un limite di 0.5 pg/l (tossicità equivalente - TEQ) per le diossine e furani.
- le autorizzazioni ad oggi concesse, almeno quelle che è stato possibile visionare, prescrivono limiti conformi agli allegati del DPR 962/73 per gli inquinanti vietati dal Decreto del 16 dicembre 1998 ; tali limiti appaiono molto più elevati di quanto sarebbe oggi necessario, considerando sia i carichi ammissibili in laguna stimati dal CNR sia il necessario utilizzo delle migliori tecnologie di processo e depurazione ;
- sono state concesse non solo autorizzazioni agli scarichi finali ma anche all'uscita di singoli impianti, in concentrazione ed in massa per unità di prodotto o di inquinante trattato ; è, quanto meno, il caso degli impianti di trattamento delle acque mercuriose e delle acque clorurate nello stabilimento ENICHEM , si tratta di due impianti di trattamento che operano su reflui provenienti da più impianti produttivi ma è comunque confermata la possibilità di impostare un decreto con limiti all'uscita di singoli impianti, fermo restando il problema della possibile riduzione dei limiti per tener conto dell'effetto miscelazione ;
- lo sviluppo di normativa più recente conferma l'esigenza, già individuata dalla Task Force Porto Marghera dell'ANPA, di prevenzione di qualsiasi forma di diluizione, sia attraverso la separazione degli scarichi di raffreddamento da quelli di processo, sia attraverso l'obbligo di raccogliere ed avviare al trattamento le acque di prima pioggia ;
- i limiti prescritti sotto forma di emissioni in massa per unità di prodotto o di inquinante trattato richiedono, necessariamente, un trattamento omogeneo sul territorio nazionale.

Normativa comunitaria rilevante

Volendo limitare l'analisi alla sola produzione normativa comunitaria in matera di emissioni di sostanze pericolose vale la pena di citare unicamente la **direttiva 96/61/CEE** nota come direttiva IPPC e la **direttiva 76/464/CEE** (da cui discendono ben 7 direttive cosiddette figlie) in materia di scarichi industriali di sostanze pericolose nelle acque.
Quest'ultima richiede agli Stati membri di controllare tutte le emissioni di sostanze pericolose attraverso un sistema di permessi o autorizzazioni. La 76/464, così come le sette direttive successive ad essa collegate, è orientata a singole sostanze, o gruppi di sostanze, ritenute pericolose. Ad oggi sono coperte, in ambito comunitario, 18 sostanze.
L'obbligo degli Stati Membri, assolto dall'Italia con il già citato Decreto 133/92, consiste nel recepire e rendere prescrittivi i limiti fissati a livello comunitario. In alternativa gli Stati Membri possono assolvere al mandato del controllo dell'inquinamento garantendo il soddisfacimento degli "standards" di qualità fissati dalla direttiva stessa.
Tuttavia, dopo l'avvento della direttiva IPPC, i limiti di emissione fissati dalla 76/464/CEE, e successive modificazioni, sono stati resi in ogni caso obbligatori.
La direttiva IPPC ha per oggetto "la prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento proveniente dalle attività di cui all'allegato 1" e che sono:

- attività energetiche
- produzione e trasformazione dei metalli
- industria dei prodotti minerali
- industria chimica
- gestione dei rifiuti
- altre attività (quali cartiere, industrie conciarie, tessili, alimentari, allevamenti).

Essa prevede "misure intese a evitare oppure, qualora non sia possibile, ridurre le emissioni di tali attività nell'aria, nell'acqua e nel terreno, comprese le misure relative ai rifiuti, per conseguire un livello elevato di protezione dell'ambiente nel suo complesso.
L'innovazione principale consiste nell'accentuazione dell'approccio programmatico della normativa, privilegiando la definizione di obiettivi comuni e riservando alla sede nazionale la discrezionalità sulle forme e le misure specifiche di attuazione. L'approccio integrato alla tutela ambientale (art. 7) viene applicato nella sua accezione più tipica, sia in termini procedurali ("quando sono coinvolte più autorità competenti") che in termini di determinazione delle migliori tecniche disponibili per le quali "occorre tenere in conto in particolare degli elementi di cui all'allegato IV" della Direttiva".
La Direttiva definisce infatti un quadro di principi, di criteri e di disposizioni generali cui gli Stati Membri devono obbligatoriamente riferirsi nella regolamentazione del proprio sistema di autorizzazione per l'esercizio degli impianti di cui all'allegato 1 della Direttiva.
La nuova regolamentazione del rapporto autorizzativo ruota essenzialmente intorno ad una definizione dei valori limite di emissione fondata prevalentemente su standard tecnologici e gestionali ("....si basano sulle migliori tecniche disponibili, senza l'obbligo di utilizzare una tecnica o una tecnologia specifica...."), anche se sono inseriti nella

valutazione di base elementi specifici al singolo impianto, quali le particolari caratteristiche tecniche, l'ubicazione geografica e le condizioni locali ambientali (art. 9). Tale definizione determina per le imprese e per l'autorità competente, un ampliamento degli obblighi di informazione, analisi e valutazione, sia nel confronto reciproco, sia nei confronti del pubblico (art.15).
La fissazione dei limiti di emissione nell'approccio integrato non avviene esclusivamente in relazione alle BAT. La Direttiva riconosce infatti che i requisiti di qualità ambientale possono indurre a ritenere inaccettabili determinati livelli di emissione, pur se associati a BAT (art. 10). In tali casi le autorità sono obbligate a ricorrere a strumenti di controllo ambientale diversi, quale ad esempio il contingentamento della produzione per determinati settori.
Vale la pena di segnalare, inoltre, che in ambito comunitario è in corso di perfezionamento la **Direttiva Quadro sulle Acque** che fissa le linee guida della politica comunitaria, in materia di protezione della risorsa idrica. Nella proposta ad oggi adottata dal Consiglio della UE si affronta anche il problema dei due differenti approcci alla protezione ambientale, basati sugli standards di qualità o sui limiti di emissione di origine tecnologica. È interessante, a tal proposito, riportare integralmente un passo di un documento comunitario di presentazione della direttiva : *"The question of which approach is the most appropriate has been the subject of long scientific and political debate. As a result, more recent legislation is moving in the direction of a 'combined approach' where ELV's and WQO's are used to mutually reinforce each other. In any particular situation, the more rigorous approach will apply. A showcase of this combined approach is the new European water policy, and its operative tool, the proposal for a Water Framework Directive* "
Per concludere il panorama della normativa comunitaria si può citare un provvedimento, per ora in forma di proposta relativa agli effluenti liquidi, di modifica della **Direttiva 94/67/CEE** sull'incenerimento dei rifiuti pericolosi. Nella proposta adottata dalla Commissione sono riportate le concentrazioni limite ammesse negli effluenti. La tabella 5 riassume tali limiti contenuti nella proposta di modifica limitatamente alle sostanze vietate dai decreti 23 aprile 1998 e 16 dicembre 1998.

Normativa estera rilevante

Rimangono infine da segnalare alcune normative emanate, sia in ambito europeo che americano, in materia di limiti di concentrazione per gli scarichi industriali contenenti sostanze pericolose.
In particolare, la tabella 6 riporta i limiti fissati dalla US-EPA, noti come **"Universal Standards"**, basati su una banca dati contenente le misure effettuate su impianti statunitensi di trattamento delle acque reflue comprendendo tanto scarichi industriali, di

varia origine, che civili. Gli Universal Standards sono stati fissati come limiti di accettabilità per lo spandimento di acque reflue sul suolo e non sono, dunque, direttamente applicabili a scarichi industriali in un corpo idrico, tanto meno in acque di transizione come nel caso della laguna di Venezia. Pur tuttavia, essi rappresentano un interessante termine di confronto trattandosi di limiti fissati sulla base delle capacità tecnologiche medie di impianti industriali di trattamento di reflui liquidi. Questo stesso termine di confronto è stato adoperato dal CNR-IRSA nel documento di supporto alla definizione degli obiettivi di qualità in laguna.

Il **Decreto francese**, infine, riportato sempre in tabella 6 è un esempio di recente (febbraio 1998) recepimento della Direttiva IPPC in un paese della Comunità e potrebbe dunque rappresentare un interessante termine di paragone.

Tabella 1 - Riassunto limiti ex DPR 962/74, legge 319/76 e PRRA

	DPR 962/74				LEG 319/76	PRRA	
SOSTANZA	LAGUNA mg/l	ACQUA mg/l	MARE mg/l	FOGNA mg/l	TAB. A mg/l	Esterno mg/l	Interno mg/l
DIOSSINE	-	-	-	-	-	-	-
PCB	-	-	-	-	-	-	-
IPA	-	-	-	-	-	-	-
PESTICIDI ORGANOCL.	**0.02-0.05**	0.05	0.1	0.1	-	-	-
TBS	-	-	-	-	-	-	-
CIANURO	**0.2-0.5**	0.2	1	5	0.5	0.5	0.2
ARSENICO	**0.2**	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
PIOMBO	**0.1**	0.1	1	0.2	0.2	0.2	0.1
CADMIO	**0.02**	0.02	0.1	0.1	0.02	0.002	0.002
MERCURIO	**0.005**	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005	0.01

Il tratto - indica che lo specifico inquinante non è regolamentato

Tabella 2 - Obiettivi di qualità e limiti allo scarico proposti nel documento CNR/IRSA

	OBIETTIVO QUALITÀ		CARICO LIM. (Mes. Inc.)	LIMITI SCARICO (Mesc. Incom.)		
SOSTANZA	IMPER mg/l	GUIDA mg/l	NETTO t/anno	R+I+C mg/l	I+C mg/l	C mg/l
DIOSSINE	**$1.3\ 10^{-11}$**	-	-	-	-	-
PCB	**0.00000004**	-	-	**0**	**0**	**0**
IPA	**0.00006**	-	-	-	-	-
PESTICIDI ORGANOCL.	**0.000009 0.0000001**	-	-	-	-	-
TBS	**0.0001**	**0.00001**	-	-	-	-
CIANURO	**0.0001**	**0.00003**	**0.4**	**0.0002**	**0.002**	**0.003**
ARSENICO	**0.0016**	**0.0012**	**6.9**	**0.003**	**0.03**	**0.057**
PIOMBO	**0.00015**	**0.00003**	**2.30**	**0.001**	**0.01**	**0.019**
CADMIO	**0.00003**	**0.00001**	**0.38**	**0.0002**	**0.002**	**0.003**
MERCURIO	**0.000003**	**0.000001**	**0.03**	**0.00002**	**0.00001**	**0.0003**

Il tratto - indica che lo specifico inquinante non è regolamentato

Tabella 3 - Limiti estratti dal Decreto legislativo 133/92

SOSTANZA	D. Legsl. 133/92 ALL. A	LIMITE IN CONCENTRAZ.	LIMITE IN MASSA PER UNITA DI PRODOTTO
DIOSSINE	ELENCO I	-	-
PCB	ELENCO I	-	-
IPA	ELENCO I	-	-
PESTICIDI ORGANOCLORURATI aldrin, dieldrin, endrin, isodrin	ELENCO II	**2 µg/l (mensile) 10 µg/l (giornal.)**	**3 g/t (mensile) 15 g/t (giornal.)**
PESTICIDI ORGANOCLORURATI Esaclorobenzene	ELENCO II	**1 mg/l (mensile) 2 mg/l (giornal.)**	**10 g/t ECB 20 g/t ECB**
PESTICIDI ORGANOCLORURATI Esaclorobenzene	ELENCO II	**1.5 mg/l (mensile) 3 mg/l (giornal.)**	**1.5 g/t PER+TCL 3 g/t PER+TCL**
PESTICIDI ORGANOCLORURATI DDT	ELENCO II	**0.2 mg/l (mensile) 0.4 mg/l (giornal.)**	**4 g/t DDT 8 g/t DDT**
TBS	ELENCO I	-	-
CIANURI	ELENCO II	-	-
ARSENICO	ELENCO II	-	-
PIOMBO	ELENCO II	-	-
CADMIO industria metalli non ferrosi e cadmio	ELENCO I	**0.2 mg/l (mensile)**	-
CADMIO - composti cadmio	ELENCO I	**0.2 mg/l (mensile)**	**0.5 g/kg Cd**
CADMIO - pigmenti	ELENCO I	**0.2 mg/l (mensile)**	**0.3 g/kg Cd**
CADMIO - stabilizzanti	ELENCO I	**0.2 mg/l (mensile)**	**0.5 g/kg Cd**
CADMIO - batterie primarie e secondarie	ELENCO I	**0.2 mg/l (mensile)**	**1.5 g/kg Cd**
CADMIO - galvanica	ELENCO I	**0.2 mg/l (mensile)**	**0.3 g/kg Cd**
CADMIO - produzione acido fosforico	ELENCO I	-	-
MERCURIO prod. Cloro - salamoia riciclata	ELENCO I	**50 µg/l**	**0.5 - 1 g/t Cl (solo Cl o tutto stab.)**
MERCURIO prod. Cloro - salamoia a perdere	ELENCO I	**50 µg/l**	**5 g/t Cl (tutte stabil.)**
MERCURIO uso catalizzatori mercurio per CV	ELENCO I	**50 µg/l**	**0.1 g/t CV**
MERCURIO - uso catalizz. mercurio	ELENCO I	**50 µg/l**	**5 g/kg Hg**
MERCURIO fabbr. Catalizzatori mercurio per CV	ELENCO I	**50 µg/l**	**0.7 g/kg Hg**
MERCURIO - produzione composti Hg	ELENCO I	**50 µg/l**	**0.05 g/kg Hg**
MERCURIO - produzione batterie	ELENCO I	**50 µg/l**	**0.03 g/kg Hg**
MERCURIO - produz. Metalli non ferrosi	ELENCO I	**50 µg/l**	-
MERCURIO - trattamento rifiuti	ELENCO I	**50 µg/l**	-

Il tratto - indica che lo specifico inquinante non è regolamentato

Tabella 4 - Riassunto limiti di emissione contenuti nel recente Testo Unico sulla Tutela della Acque

	TESTO UNICO	
SOSTANZA	Corpo idrico mg/l	Suolo mg/l
DIOSSINE	-	**divieto**
PCB	**0.0001**[1]	**divieto**
IPA	**0.0005**[2]	**divieto**
PESTICIDI ORGANOCL.	**0.05**	**divieto**
TBS	**0.05**	**divieto**
CIANURO	**0.5**	**divieto**
ARSENICO	**0.5**	**0.05**
PIOMBO	**0.2**	**0.1**
CADMIO	**0.02**	**divieto**
MERCURIO	**0.005**	**divieto**

Il tratto - indica che lo specifico inquinante non è regolamentato

Tabella 5 - Riassunto limiti di emissione contenuti nella proposta di modifica della Direttiva 94/67/CEE sull'incenerimento dei rifiuti pericolosi.

	PROPOSTA UE INCENERITORI PERICOLOSI
SOSTANZA	mg/l
DIOSSINE	**0.0000005**
PCB	-
IPA	-
PESTICIDI ORGANOCL.	-
TBS	-
CIANURO	-
ARSENICO	**5**
PIOMBO	**5**
CADMIO	**0.02 (mes) 0.05 (gio)**
MERCURIO	**0.01 (mes) 0.02 (gio)**

Il tratto - indica che lo specifico inquinante non è regolamentato

[1] Ancorché presente nello schema di decreto di settembre 1998, dalla versione di gennaio 1999 la categoria PCB è stata soppressa ed i PCB e PCT ricondotti nella categoria pesticidi totali.
[2] Ancorché presente nello schema di decreto di settembre 1998, dalla versione di gennaio 1999 la categoria IPA totali è stata soppressa e figura una categoria Idrocarburi Totali con limite 0.5 mg/l.

Tabella 6 - Limiti estratti da normativa estera

	Universal standards USEPA Limiti in acqua	Decreto francese 1998 Limiti in acqua, ovvero limiti di emissione in massa per unità di prodotto
SOSTANZA	mg/l	mg/l
DIOSSINE	**0.000063** (TCDD equivalente)	-
PCB	**0.100** (Somma tutti isomeri)	**0.050**
IPA	Da **0.0055** (Benzo-perilene) a **0.110** (Benzo-fluorantene)	**0.050** (come Σ)
PESTICIDI ORGANOCL.	Da **0.0028** (Endrin) a **0.055** (Esaclorob)	Da **0.002** (Endrin) a **0.020** (DDT)
TBS	-	-
CIANURO	-	**0.1**
ARSENICO	**0.15**	**0.05** 0.0048 Kg /t (TiO_2)
PIOMBO	**0.69**	**0.5** 0.02 Kg /t (TiO_2)
CADMIO	**0.69**	**0.2** 0.001 Kg /t (TiO_2)
MERCURIO	**1.4**	**0.05** 0.00003 Kg /t (TiO_2)

Il tratto - indica che lo specifico inquinante non è regolamentato

Selezione dei processi produttivi industriali che sono potenzialmente fonte delle sostanze o famiglie di sostanze inquinanti

Attività produttive a Porto Marghera

Per quanto riguarda il polo industriale di Porto Marghera e l'individuazione dei processi che potrebbero generare e/o essere fonte dei 10 inquinanti indicati nel Decreto Ronchi-Costa è opportuno operare delle distinzioni al fine di poter focalizzare meglio l'attenzione su quegli inquinanti per i quali è necessario intervenire con l'adozione delle migliori tecnologie sia di processo che, in seconda battuta, di tipo *end of pipe*.

Un primo gruppo di inquinanti, tra i dieci indicati nel Decreto, sulla base degli elementi in possesso, non sembrerebbe essere ascrivibile alle attività produttive di Porto Marghera (intendendo come attività produttive quelle che presentano almeno uno scarico attivo sulla laguna) e più precisamente:

- I **pesticidi organoclorurati** che attualmente non vengono più prodotti a Porto Marghera né trovano impiego in qualche particolare processo ma piuttosto dovrebbero derivare dalle attività agricole delle zone limitrofe (benché il loro impiego sia stato ormai vietato).
- Il **tributilstagno** che potrebbe essere dovuto alla cantieristica navale di Venezia e della laguna (benché il suo impiego nelle vernici sia ormai stato vietato) e non dovrebbe aver nulla a che fare con i processi produttivi della zona industriale.
- Il **cadmio** che non sembrerebbe trovare impiego nelle industrie sopra indicate e ad ogni modo le analisi chimiche effettuate sugli scarichi (dal Magistrato alle Acque) confermano l'assenza di questo inquinante; piuttosto il cadmio dovrebbe essere largamente presente nei reflui delle industrie galvaniche - presenti nel territorio limitrofo - i quali confluiscono nella laguna attraverso il bacino scolante.
- L'**arsenico** per il quale varrebbero le medesime considerazioni fatte per il cadmio salvo per il fatto che in questo caso potrebbero essere le vetrerie di Venezia (anche per il **piombo** si avrebbe un contributo derivante dalle vetrerie) ad essere responsabili di questa tipologia di inquinamento in quanto l'arsenico è utilizzata sotto forma di As_4O_6 come ossidante nella fabbricazione del vetro. Un'altra possibile fonte di inquinamento, ma che in ogni caso non riguarderebbe la zona industriale, potrebbe essere data dal notevole impiego di acido arsenico e di arseniati di calcio e di sodio in agricoltura come insetticidi anticrittogamici, diserbanti e defolianti. In realtà l'arsenico è presente come impurezza (100 ppm) nei rottami lavorati nel processo di elettroraffinazione del rame della Simar. In questo caso, però, si trova ad essere anodicamente ossidato sviluppando in tal modo nell'elettrolita acidi solubili in equilibrio con gli ioni e sali stabili che precipitano sul fondo delle celle. La parte di As che rimane in soluzione viene periodicamente abbattuta inviando parte della soluzione elettrolitica alle celle di decuprazione che provvedono all'abbattimento dell'arsenico insieme alle altre impurezze (nickel, antimonio, bismuto, etc.). I sedimenti accumulati sul fondo delle celle (sia quelle di processo che quelle di

decuprazione), contenenti anche As, vengono periodicamente rimossi, filtrati e commercializzati. Per quanto sopra l'arsenico non dovrebbe interessare in ogni caso lo scarico Simar.

Un secondo gruppo di inquinanti, costituito da **diossine, furani** e **PCB**, andrebbe anch'esso considerato a parte. Per questi inquinanti l'attenzione andrebbe posta particolarmente su due scarichi, quello di AgipPetroli sul Canale Vittorio Emanuele III e quello Enichem in Canale Malamocco/Marghera, mentre per tutti gli altri scarichi attivi gli accertamenti effettuati dal Magistrato alle Acque, così come l'analisi della tipologia di scarichi e dei processi a monte degli stessi, non sembrerebbero indicare/giustificare la presenza di questi microinquinanti.
Le diossine ed i furani che interesserebbero lo scarico intermedio SM22 e quindi quello finale SM15 in Canale Malamocco/Marghera sarebbero generati dall'inceneritore dei composti clorurati (CS28), l'inceneritore del TDI, l'impianto di ossiclorurazione e l'inceneritore dei composti clorurati dell'EVC e l'inceneritore dell'impianto Ambiente.
Più difficile poter indicare dei processi in particolare della raffineria che potrebbero esser fonte delle diossine e dei furani che, invece, interesserebbero lo scarico SM1 in Canale Vittorio Emanuele III. L'origine di questi inquinanti sarebbe da ricercarsi nella presenza di acqua di mare nel greggio di alimentazione che a vario titolo viene poi interessato da processi termici in un range di temperature tra i 300-600 °C e/o nell'utilizzo di catalizzatori clorurati nelle diverse fasi di raffinazione.
Ad ogni modo per diossine e furani le indicazioni fornite dalle aziende portano ad escludere la presenza di questi inquinanti nei due scarichi sopra indicati, mentre gli accertamenti del Magistrato alle Acque evidenzierebbero un carico inquinante modesto su entrambi dell'ordine di una decina di mg/anno. In termini di concentrazione per quanto riguarda lo scarico SM1 i 3.9 mg/anno, riferiti alla portata complessiva di acqua di processo, corrispondono a 1.6 pg/l, mentre per quel che riguarda lo scarico SM22 è interessante evidenziare quel che sono i carichi inquinanti a monte dell'impianto di depurazione di Ambiente, cioè sui tre scarichi che vi confluiscono SI1, SI2 ed SI3. Sullo scarico SI1 non sono state riscontrate diossine (trattasi dello scarico dell'impianto di demercurizzazione) anche se sussiste un rischio potenziale di formazione, nella produzione di cloro con celle elettrolitiche, di composti organo clorurati che, però, verrebbero eventualmente abbattuti col medesimo trattamento di demercurizzazione. Sullo scarico di processo denominato SI2 si aveva una concentrazione, espressa come equivalenti di tossicità (I-TE), di 150 pg/l attualmente ridotta a 0.25 pg/l (corrispondenti a circa 75-100 μg/anno) a seguito degli interventi consistenti nell'interposizione di trattamenti di filtrazione e sedimentazione a valle dell'impianto di depurazione acque clorurate CS30 dell'Enichem. Sullo scarico di processo denominato SI3 la concentrazione media di diossine e furani sarebbe di 112.5 pg/l corrispondenti a circa 35 mg/anno espressi come I-TE, il che evidenzierebbe, da un confronto con lo scarico SI2 avente caratteristiche di portata e di produzione a monte del tutto simili, una minore efficienza delle tecnologie depurative adottate da EVC per tale scarico sui suoi impianti di trattamento acque clorurate CV22/23.

Per quanto riguarda i PCB non si hanno dati che evidenzino la presenza di questi inquinanti negli scarichi in laguna della zona industriale. Piuttosto, è ipotizzabile che in alcuni processi, quali quelli di combustione dei prodotti clorurati sia Enichem che Evc e della stessa ossiclorurazione dell'Evc, si possano avere delle reazioni anomale di condensazione che portino alla formazione di PCB. Una evidenza in questo senso la si avrebbe dalle analisi della Provincia di Venezia, settore ecologia, che sul campione prelevato dallo scrubber del Peabody dell'Enichem (TD1-3), quindi comunque a monte del trattamento di depurazione delle acque clorurate, hanno riscontrato valori di ca. 50 ng/l di PCB.

Un terzo gruppo è costituito da **mercurio** e **cianuri** ed il fatto che questi due inquinanti possano venire associati sarebbe dovuto semplicemente al fatto che sembrerebbe possibile identificare univocamente la loro fonte, il sistema di depurazione adottato e il punto di scarico. Quest'ultimo è ancora per entrambi gli inquinanti lo scarico SM22 e quindi quello finale SM15 sul Canale Malamocco/Marghera.
Il mercurio deriverebbe dall'impianto di produzione cloro soda dell'Enichem del tipo a celle ad amalgama. La contaminazione avverrebbe con l'acqua industriale impiegata per il lavaggio della sala celle, dell'impianto salamoia e per la rigenerazione dei filtri salamoia (30 mc/ora, 1000 μg/l, 263 kg/anno) e con l'acqua demi impiegata per le tenute delle pompe salamoia e per la condensazione dei vapori mercurosi (13 mc/ora, 10000 μg/l, 1139 kg/anno). Le acque contaminate da mercurio vengono convogliate attraverso la fogna mercuriosa all'impianto di demercurizzazione dove vengono additivate di tiourea per consentire la precipitazione del mercurio, quindi vengono prima chiarificate e poi filtrate su due filtri posti in serie, il primo a sabbia, il secondo a carbone attivo. L'introduzione di quest'ultimo stadio di filtrazione consentirebbe di avere un contenuto di mercurio nel refluo in uscita dal depuratore inferiore a 2 μg/l (<0.5 kg/anno).
E' da evidenziare che si potrebbe avere un inquinamento da mercurio anche su delle acque le quali poi non andrebbero a confluire nell'impianto di demercurizzazione. In particolare le acque mare, impiegate per il raffreddamento dei fluidi di processo, provenienti da zone di processo con presenza di mercurio, così come le acque semipotabili o meteoriche, potrebbero essere per vari motivi (es. perdite da flange) contaminate da mercurio con valori che potrebbero aggirarsi intorno ai 0.2-0.4 μg/l, che, considerando una portata della fognatura bianca dell'impianto cloro soda di ca. 1500 mc/ora, vorrebbe dire ca. 3 kg/anno direttamente scaricati in laguna. Indirettamente si potrebbe avere una contaminazione di mercurio anche dell'acqua torre impiegata nei reparti cloro soda e TDI dal momento che viene impiegato per la clorazione ipoclorito di sodio prodotto dall'Enichem nello stesso reparto cloro-soda e che, quindi, necessariamente risulta essere sporco di mercurio. Le concentrazioni di mercurio riscontrabile su queste acque sarebbero di ca. 0.5 μg/l che in linea di massima rimarrebbe segregato nel circuito in quanto non viene mai scaricata acqua dalla torre salvo che per 40 mc/ora d'acqua (da cui 0.2 kg/anno di Hg) che al TDI vengono impiegati per il flussaggio delle pompe e che poi vengono convogliati in fogna bianca che si riversa direttamente in laguna. Analoga situazione potrebbe verificarsi anche sugli

altri circuiti d'acqua torre del petrolchimico con un conseguente inquinamento da mercurio che non verrebbe ad essere rilevato.
Da quanto si evince dai dati sopra riportati, al di là di quelli che potrebbero essere per il mercurio i migliori trattamenti di depurazione, con la sostituzione degli attuali impianti a celle ad amalgama con dei nuovi impianti a celle a membrana verrebbe a mancare la fonte primaria d'inquinamento.
I cianuri deriverebbero dagli impianti di produzione cianuro sodico e potassico (AM8) dell'Enichem, che, comunque, dovrebbero essere già stati dismessi, e da quelli di produzione acido cianidrico/acetoncianidrina (AM7/AM9) dell'ElfAtochem. Per entrambi gli impianti produttivi i reflui vengono inviati ai rispettivi impianti di pretrattamento con ipoclorito di sodio e poi inviati al trattamento chimico-fisico-biologico di Ambiente. Da parte Enichem la contaminazione avverrebbe sulle acque demi utilizzate per il reintegro delle pompe ad anello liquido, come fluido di processo, per il raffreddamento delle prese campione e per i lavaggi degli impianti (complessivamente ca. 5.4 mc/ora, 10 mg/l fino a 2000 mg/l in caso di bonifiche, 1577 kg/anno). Le acque cianuriche vanno al trattamento ossidativo Enichem il quale funziona solitamente in discontinuo e consente una rimozione superiore al 99% con una concentrazione in uscita di 0.2 mg/l per complessivi 6.3 kg/anno. Da parte ElfAtochem le acque cianuriche deriverebbero dallo scarico del fondo del treno di colonne di stripping per la separazione H_2O/HCN e successiva concentrazione dell'acido cianidrico e dalla contaminazione di amminonitrili sul solfato ammonico sottoprodotto dalla rimozione dell'ammoniaca in eccesso al processo di produzione dell'acido cianurico (gli amminonitrili si decomporrebbero in cianuri che a loro volta contaminerebbero lo scarico liquido del processo di cristallizzazione e centrifugazione del solfato sodico che viene inviato direttamente al chimico-fisico-biologico di Ambiente). Le acque cianuriche in uscita dal fondo colonna (120 mc/ora) vengono prima inviate al trattamento ossidativo a piè d'impianto, da cui in uscita si ha un carico inquinante complessivo di ca. 80 kg/a di cianuri, e successivamente all'impianto di Ambiente. Nel caso, invece, delle acque di centrifugazione dei sali di solfato il carico inquinante è più consistente (2400-3200 kg/a) e non subisce alcun trattamento ossidativo ma viene direttamente inviato al biologico. Un certo quantitativo di cianuri deriverebbe anche dai processi produttivi di Montefibre (produzione di poliacrilonitrile) a seguito di alcune reazioni secondarie non ben identificate che porterebbero alla formazione di un carico inquinante di ca. 2400 kg/a di cianuri direttamente inviato all'impianto di Ambiente. Relativamente a quest'ultimo occorre evidenziare che il suo specifico trattamento biologico è in grado di fissare al massimo 600 gr/ora di cianuri, pari a ca. 5000 kg/a, per cui si potrebbe ipotizzare uno scarico finale in laguna di ca. 500-600 kg/a di cianuri.

Un quarto gruppo potrebbe essere costituito dai soli **idrocarburi policiclici aromatici** (IPA). La ragione del fatto di dover considerare gli IPA a parte sarebbe dettata dal fatto che l'inquinamento di questi composti è di origine diffusa e difficilmente identificabile puntualmente. Ad esempio gli IPA che interesserebbero lo scarico intermedio SM22 e quindi quello finale SM15, sarebbero generati nei reparti produttivi olefine, aromatici e acetilene e, attualmente, comporterebbero un carico inquinante complessivo a valle

dell'impianto chimico-fisico-biologico di Ambiente di ca. una decina di kg/anno (a seguito dell'intervento di filtrazione sul nerofumo prodotto dall'impianto acetilene). Ad ogni modo potrebbe verificarsi anche un certo livello di contaminazione sulle acque di raffreddamento che invece verrebbero convogliate direttamente in laguna senza passare per alcun trattamento depurativo. Sempre sullo scarico SM22 altre fonti di IPA (ma in misura minore rispetto a quelle precedenti) potrebbero essere l'inceneritore di Ambiente ed i processi produttivi dell'Evc. Sullo scarico AgipPetroli in Canale Vittorio Emanuele III, invece, i processi di raffinazione sono un'altra possibile fonte di IPA. In generale, si può dire che per tutte queste emissioni le possibilità di intervenire sugli IPA, per consentirne un'ulteriore riduzione, sono date dalla possibilità di tenere segregate le acque contaminate e quindi di prevedere uno specifico trattamento al limite di batteria oppure direttamente tramite interventi sul processo.

Infine, il **piombo** sembrerebbe presente negli scarichi delle acque meteoriche e di lavaggio della Evc Compounds, dove i sali di piombo vengono impiegati in alcune formulazioni particolari del PVC. E' da notare che non essendovi acque di processo l'inquinamento sarebbe dato dalle acque meteoriche e di lavaggio provenienti dalle zone segregate che già vengono mandate all'impianto chimico-fisico-biologico di Ambiente e dal fall-out sulle acque superficiali esterne all'area segregata che invece confluirebbero direttamente in laguna attraverso lo scarico denominato SM7 in Canale Industriale Sud. Inoltre, sempre per quanto riguarda il piombo, gli accertamenti del Magistrato alle Acque (trattasi di n. 1 accertamento effettuato nel '98) hanno evidenziato un carico inquinante netto di circa 400 kg/anno sullo scarico SM1 dell'AgipPetroli in Canale Vittorio Emanuele III e che, sulla base degli elementi a disposizione, risulterebbe ancora difficile identificare l'origine di questo inquinante (potrebbe anche trattarsi di un evento accidentale). Quel che si può dire è che la percentuale di piombo presente nel petrolio grezzo non è particolarmente elevata. Infatti, da analisi condotte su dieci diversi tipi di grezzi dell'Arabia Saudita, ad esempio, si è trovato un valore sempre minore di 1.6 ppm. È possibile comunque che il petrolio venga ad essere inquinato con piombo anche da sorgenti esterne durante il trasporto. Il piombo è presente nel petrolio come composto alchilico (piombo tetrametile e tetraetile). Il piombo tetrametile è così volatile che, se presente nell'alimentazione alla distillazione primaria, finisce nella frazione naftenica. Il piombo tetraetile, d'altra parte, tende a decomporsi se soggetto a trattamenti di cracking termico, fino anche al 70%. I composti del piombo sono, comunque, assorbiti dai catalizzatori di idrotrattamento e idrodesolforazione. La maggior fonte di piombo presente in raffineria è data dagli additivi della benzina. Se questi vengono prodotti in raffineria (ma non è il caso della Raffineria di Venezia), partendo dal piombato di sodio, si forma durante il processo, una fanghiglia contenente piombo.

Bacino Scolante

Per quanto riguarda il bacino scolante la selezione sulle fonti è stata effettuata per tipologia di attività produttiva, sulla base dei referti d'analisi dell'ARPA Veneto elaborati e messi a disposizione dalla Direzione Tutela dell'Ambiente della Regione Veneto. L'elaborazione, riportata nella tabella allegata alla fine del presente capitolo, è stata realizzata secondo il seguente criterio:

- **Prima elaborazione.** Per ciascuno dei parametri inquinanti considerati, relativo alle diverse tipologie di attività produttiva, è stato considerato il valore medio di concentrazione rilevato nell'ultima campagna analitica di cui al capitolo precedente (Descrizione del Bacino Scolante). Questo valore di concentrazione è stato moltiplicato per la portata media annua scaricata da ciascuna attività (portate specifiche IRSA x addetti ISTAT) cosicché sono state calcolate le quantità annue di inquinanti e microinquinati scaricate. Per quanto riguarda quest'ultimi, ai parametri caratterizzati da una concentrazione inferiore al limite strumentale è stato attribuito il valore limite stesso al fine di stimare comunque la quantità totale annua scaricata.
- **Seconda elaborazione.** Gli stessi dati ARPAV (concentrazione misurata istantanea x portata scaricata dichiarata) sono stati poi sommati per le 14 tipologie individuate ricavando il contributo industriale autonomo all'inquinamento in kg/anno per ogni parametro misurato. Il volume complessivo del campione misurato è di 20.391.590 mc/anno, ovvero il 12% di quello totale industriale valutato nel Piano Direttore. La percentuale riferibile a ogni tipologia è difficilmente attribuibile, data la non precisa corrispondenza con le categorie ISTAT; un tentativo in tal senso è riportato nell'ultima riga della tabella di cui sopra.

Dall'analisi dell'elaborazione riportata in tabella sembrerebbe che per **PCB, IPA, pesticidi organoclorurati, diossine e tributilstagno** non vi siano delle fonti particolarmente significative in quanto i valori riscontrati si riferiscono o sono comunque molto prossimi al limite strumentale (per i PCB quanto affermato risulta più evidente facendo il rapporto kg/anno su mc/anno).

Per i restanti 5 inquinanti **cianuri, arsenico, cadmio, mercurio e piombo** alcune interessanti evidenze emergono dal rapporto kg/a di inquinante su mc/a di reflui scaricati.

Per i **cianuri**, salvo che per le tipologie 6 (tipografia e stampa), 11 (cartiere) e 12 (lavaggio graniti e inerti, cementifici) i valori di concentrazione sono sui 70-100 μg/l. Un valore un po' più alto (137 μg/l) lo si ha sulla tipologia 2 (galvaniche e trattamento metalli) come era presumibile.
Sull'**arsenico** la concentrazione allo scarico è sui 10-50 μg/l salvo che per la tipologia 14 (vetrerie) dove raggiunge un valore di 1285 μg/l, come era da attendersi anche questo, e per la tipologia 5 (lavorazione materie plastiche) con 87 μg/l.
Per il **cadmio** si hanno dei valori pressoché costanti intorno ai 4-10 μg/l per tutte le

tipologie di attività. Analogamente per il **mercurio** (conc. tra 10-18 μg/l) non si riscontrano valori particolarmente rilevanti.
Per il **piombo**, invece, di rilevante si è riscontrato un valore piuttosto alto di 118 μg/l sulla tipologia 1 (autolavaggi, autofficine, carrozzerie), un valore di 70 μg/l sulla tipologia 4 (trasformazione prodotti alimentari), di 51 μg/l sulla tipologia 6 (tipografia e stampa), di 45 μg/l sulla tipologia 2 (galvaniche e trattamento metalli) e di 38 μg/l sulla tipologia 7 (industria metalmeccanica).

Per comodità di lettura della tabella seguente si riportal'elenco delle attività considerate:

1. **autolavaggi, autofficine, carrozzerie**
2. **galvaniche e trattamento metalli**
3. **industria chimica e farmaceutica**
4. **trasformazione prodotti alimentari**
5. **lavorazione materie plastiche**
6. **tipografia e stampa**
7. **industria metalmeccanica**
8. **allevamenti ittici**
9. **industria manifatturiera, tessile**
10. **macellazione**
11. **cartiere**
12. **lavaggio graniti e inerti, cementifici**
13. **trasformazione prodotti**
14. **vetreria**

ANALITA	TIP 1	TIP 2	TIP 3	TIP 4	TIP 5	TIP 6	TIP 7
	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno
BOD5	714	1.882	34.560	3.072	175	27	17.080
INORGANICI							
Azoto Disciolto Tot. (TDN)	19,00	759,00	7.397,00	145,00	34,00	350,00	9.257,00
Fosforo Disciolto Tot. (TDP)	119,34	75,38	400,13	76,72	0,19	76,50	100,17
Cloro residuo (HClO)	0,20	7,66	86,63	1,98	0,21	0,27	68,69
Fluoruri	1,67	30,08	638,73	25,00	1,14	1,09	169,08
Cianuri	0,10	1,74	43,58	0,49	0,05	0,01	8,92
METALLI							
Alluminio	0,62	0,18	884,28	17,06	0,25	1,46	33,16
Antimonio	0,06	1,70	4,32	0,08	0,01	0,01	1,40
Argento	0,01	0,06	2,16	0,04	0,00	0,01	0,71
Arsenico (DT)	0,01	0,17	21,57	0,16	0,06	0,03	1,46
Bario	0,62	173,45	297,79	10,06	0,09	9,56	415,00
Berillio	0,01	0,13	4,32	0,08	0,01	0,01	1,40
Cadmio	0,01	0,06	2,16	0,04	0,00	0,01	0,70
Cobalto	0,01	0,06	2,16	0,04	0,00	0,03	1,38
Cromo (DT)	0,03	47,85	12,95	0,33	0,02	0,10	8,27
Ferro	13,67	24,16	1.122,00	12,91	4,10	3,55	202,18
Manganese	0,88	1,04	30,23	1,44	0,16	0,15	18,27
Mercurio	0,01	0,13	4,32	0,08	0,01	0,01	1,40
Molibdeno	0,10	0,61	6,49	0,05	0,01	0,01	1,63
Nichel	0,08	29,42	12,97	0,23	0,03	0,05	7,16
Piombo	0,12	0,57	4,32	0,31	0,01	0,07	5,45
Rame	0,08	1,48	17,36	0,80	0,04	0,25	9,61
Selenio	0,05	0,64	21,60	0,41	0,03	0,07	6,99
Vanadio	0,01	0,13	8,63	0,16	0,06	0,04	1,40
Zinco	1,48	16,51	35,00	5,12	0,27	2,96	131,95
TENSIOATTIVI							
anionici	3,6	72,1	582,6	7,8	0,1	0,5	137,3
non ionici	9,3	30,2	215,7	3,7	0,3	0,7	354,9
FENOLI							
Fenoli Tot.	0,194	1,120	21,600	1,572	0,035	0,109	7,021
Diclorofenolo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pentaclorofenolo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

SOLVENTI ORGANICI ALOGENATI							
Somma composti	0,010	0,065	28,001	0,105	0,018	0,012	0,034
Tetraclorometano	0,005	0,037	2,155	0,025	0,002	0,001	0,280
Cloroformio	0,010	0,385	28,035	0,110	0,019	0,012	0,707
1,2-Dicloroetano	0,010	0,095	4,310	0,077	0,006	0,014	0,719
Tricloroetilene	0,005	0,088	2,160	0,029	0,003	0,001	0,697
Tetracloroetilene	0,005	0,056	2,160	0,029	0,003	0,001	0,687
Triclorobenzene	0,001	0,013	0,432	0,008	0,001	0,001	0,140
Esaclorobutadiene	0,001	0,013	0,432	0,008	0,001	0,001	0,140
Tetraclorobenzene	0,001	0,013	0,432	0,008	0,001	0,001	0,140
Pentaclorobenzene	0,001	0,013	0,432	0,008	0,001	0,001	0,140
COMPOSTI ORGANICI AROMATICI							
Somma composti	0,010	0,063	4,313	0,071	0,005	0,014	0,041
Benzene	0,010	0,127	4,320	0,082	0,007	0,014	1,398
Toluene	0,010	0,127	4,320	0,082	0,007	0,014	1,398
Xileni	0,010	0,127	4,320	0,082	0,007	0,014	1,398
Policlorobifenili	0,010	0,127	4,320	0,082	0,007	0,014	1,398
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI							
Somma IPA	0,0005	0,0024	0,2156	0,0023	0,0002	0,0001	0,0008
Benzo(a)antracene	0,0005	0,0030	0,2157	0,0024	0,0002	0,0001	0,0008
Benzo(a)pirene	0,0005	0,0030	0,2157	0,0024	0,0002	0,0001	0,0144
Benzo(b)fluorantene	0,0005	0,0030	0,2157	0,0024	0,0002	0,0001	0,0144
Benzo(k)fluorantene	0,0005	0,0030	0,2157	0,0024	0,0002	0,0001	0,0144
Benzo(ghi)perilene	0,0005	0,0030	0,2157	0,0024	0,0002	0,0001	0,0144
Crisene	0,0005	0,0030	0,2157	0,0024	0,0002	0,0001	0,0144
Dibenzo(a,h)antracene	0,0005	0,0030	0,2157	0,0024	0,0002	0,0001	0,0144
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,0005	0,0030	0,2157	0,0024	0,0002	0,0001	0,0144
PESTICIDI ORGANOCLORURATI							
Somma composti	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Aldrin	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Dieldrin	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Endrin	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Clordano	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
DDT (totale)	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Eptacloro	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Endosulfano	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140

Esaclorocicloesano	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Esaclorobenzene	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
PESTICIDI ORGANOFOSFORICI							
Somma composti	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Azinfos-Metile	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Clorphirifos	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Malathion	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Parathion-Etil	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
Demeton	0,0001	0,0013	0,0432	0,0008	0,0001	0,0001	0,0140
ERBICIDI E ASSIMILABILI							
Somma composti	0,0001	0,0006	0,0431	0,0033	0,0001	0,0014	0,0062
Alaclor	0,0001	0,0006	0,0431	0,0033	0,0001	0,0014	0,0062
Atrazina	0,0001	0,0006	0,0431	0,0033	0,0001	0,0014	0,0032
Desetilatrazina	0,0001	0,0006	0,0431	0,0033	0,0001	0,0014	0,0032
Metalaclor	0,0001	0,0006	0,0431	0,0033	0,0001	0,0014	0,0032
Terbutilazina	0,0001	0,0006	0,0431	0,0033	0,0001	0,0014	0,0032
DIOSSINE (TCDD equiv.)	4,0E-10	0,0E+00	2,0E-10	0,0E+00	2,0E-10	1,0E-09	2,0E-07
2,3,7,6 TCDD	2,0E-08	3,0E-07	9,0E-06	2,0E-07	1,0E-08	3,0E-08	3,0E-08
TRIBUTILSTAGNO	0,0E+00	9,0E-05	9,0E-03	2,0E-05	7,0E-05	0,0E+00	0,0E+00
SCARICO (mc/anno)	10.200	127.250	4.320.000	44.000	6.900	13.660	1.448.000
Volume Piano Direttore (mc/anno)	2.470.750	1.201.250	4.320.000	343.000	1.725.500	20.000	1.448.000
% rilevata	0,413	10,593	100,000	12,828	0,400	68,300	100,000

ANALITA	TIP 8	TIP 9	TIP 10	TIP 11	TIP 12	TIP 13	TIP 14	TOTALE
	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno
BOD5	15.640	753	1.042	400	388	448	675	76.856,00
INORGANICI								
Azoto Disciolto Tot. (TDN)	46.753,00	189,00	346,00	80,00	213,00	304,00	189,00	66.035,00
Fosforo Disciolto Tot. (TDP)	721,21	109,60	392,76	6,20	0,74	1,44	3,90	2.084,28
Cloro residuo (HClO)	707,21	1,29	0,97	0,40	1,34	0,32	0,67	877,84
Fluoruri	1.278,09	6,16	3,57	2,00	11,64	1,34	53,44	2.223,03
Cianuri	71,16	0,21	0,28	0,02	0,13	0,16	0,30	127,15
METALLI								
Alluminio	14,68	9,62	0,54	1,06	7,31	1,07	2,29	973,58
Antimonio	14,19	0,05	0,05	0,02	0,07	0,02	6,75	28,73
Argento	7,09	0,03	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	10,20
Arsenico (DT)	14,32	0,06	0,28	0,06	0,13	0,02	4,06	42,39
Bario	413,10	12,38	2,23	12,80	4,29	0,94	14,75	1.367,06
Berillio	14,19	0,05	0,05	0,02	0,07	0,02	0,03	20,39
Cadmio	7,09	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	10,18
Cobalto	7,09	0,02	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	10,90
Cromo (DT)	14,19	0,27	0,20	0,08	0,16	0,05	0,07	84,57
Ferro	289,26	2,19	14,91	0,80	7,86	10,40	1,06	1.709,05
Manganese	114,24	0,12	2,11	0,40	1,66	0,40	0,34	171,44
Mercurio	14,19	0,05	0,05	0,02	0,07	0,02	0,03	20,39
Molibdeno	28,27	0,02	0,05	0,01	0,18	0,12	0,02	37,57
Nichel	14,26	0,06	0,19	0,10	0,19	0,19	0,03	64,96
Piombo	7,18	0,10	0,04	0,01	0,18	0,01	0,05	18,42
Rame	14,82	0,47	0,17	0,02	0,07	0,06	0,27	45,50
Selenio	70,94	0,25	0,24	0,10	0,34	0,08	0,16	101,90
Vanadio	14,19	0,12	0,12	0,02	0,09	0,02	0,03	25,02
Zinco	15,25	2,85	1,93	2,60	0,79	0,62	0,17	217,50
TENSIOATTIVI								
anionici	143,6	3,0	1,4	0,8	2,7	0,2	1,8	957,5
non ionici	144,9	8,0	2,4	1,0	3,4	0,6	1,5	776,6
FENOLI								
Fenoli Tot.	71,002	0,248	0,268	0,400	0,335	0,144	0,158	104,206

Diclorofenolo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pentaclorofenolo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SOLVENTI ORGANICI ALOGENATI								
Somma composti	0,066	0,357	0,078	0,011	0,109	0,016	0,031	28,913
Tetraclorometano	2,853	0,011	0,015	0,002	0,010	0,008	0,015	5,419
Cloroformio	7,123	0,369	0,076	0,011	0,109	0,016	0,032	37,014
1,2-Dicloroetano	7,132	0,045	0,049	0,020	0,067	0,016	0,031	12,591
Tricloroetilene	7,087	0,014	0,016	0,002	0,010	0,006	0,015	10,133
Tetracloroetilene	7,067	0,030	0,015	0,002	0,010	0,008	0,015	10,088
Triclorobenzene	1,419	0,005	0,005	0,002	0,007	0,002	0,003	2,039
Esaclorobutadiene	1,419	0,005	0,005	0,002	0,007	0,002	0,003	2,039
Tetraclorobenzene	1,419	0,006	0,006	0,002	0,007	0,002	0,003	2,041
Pentaclorobenzene	1,419	0,006	0,006	0,002	0,007	0,002	0,003	2,041
COMPOSTI ORGANICI AROMATICI								
Somma composti	0,075	0,040	0,049	0,020	0,067	0,016	0,030	4,814
Benzene	14,189	0,653	0,049	0,020	0,067	0,016	0,032	20,984
Toluene	14,189	0,050	0,049	0,020	0,067	0,016	0,032	20,381
Xileni	14,189	0,050	0,049	0,020	0,067	0,016	0,032	20,381
Policlorobifenili	14,189	0,050	0,049	0,020	0,067	0,016	0,032	20,381
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI								
Somma IPA	0,0030	0,0009	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,2308
Benzo(a)antracene	0,0030	0,0009	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,2316
Benzo(a)pirene	0,1442	0,0010	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,3865
Benzo(b)fluorantene	0,1442	0,0010	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,3865
Benzo(k)fluorantene	0,1442	0,0010	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,3865
Benzo(ghi)perilene	0,1442	0,0010	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,3865
Crisene	0,1442	0,0010	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,3865
Dibenzo(a,h)antracene	0,1442	0,0010	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,3865
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,1442	0,0010	0,0015	0,0002	0,0010	0,0008	0,0015	0,3865
PESTICIDI ORGANOCLORURATI								
Somma composti	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Aldrin	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Dieldrin	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Endrin	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Clordano	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
DDT (totale)	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039

Eptacloro	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Endosulfano	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Esaclorocicloesano	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Esaclorobenzene	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
PESTICIDI ORGANOFOSFORICI								
Somma composti	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Azinfos-Metile	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Clorphirifos	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Malathion	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Parathion-Etil	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
Demeton	0,1419	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003	0,2039
ERBICIDI E ASSIMILABILI								
Somma composti	0,0023	0,0027	0,0026	0,0020	0,0061	0,0002	0,0004	0,0711
Alaclor	0,0023	0,0027	0,0026	0,0020	0,0061	0,0002	0,0004	0,0711
Atrazina	0,0023	0,0027	0,0026	0,0020	0,0061	0,0002	0,0004	0,0681
Desetilatrazina	0,0023	0,0027	0,0026	0,0020	0,0061	0,0002	0,0004	0,0681
Metalaclor	0,0023	0,0027	0,0026	0,0020	0,0061	0,0002	0,0004	0,0681
Terbutilazina	0,0023	0,0027	0,0037	0,0020	0,0061	0,0002	0,0004	0,0692
DIOSSINE (TCDD equiv.)	0,0E+00	9,0E-10	3,0E-08	2,0E-10	0,0E+00	1,0E-10	8,0E-11	2,3E-07
2,3,7,6 TCDD	3,0E-05	1,0E-07	1,0E-07	4,0E-08	1,0E-07	3,0E-08	0,0E+00	4,0E-05
TRIBUTILSTAGNO	0,0E+00	0,0E+00	5,0E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	6,0E-08	9,2E-03
SCARICO (*mc/anno*)	14.188.000	49.500	48.550	20.000	67.000	16.000	31.600	20.390.660
Volume Piano Direttore (mc/anno)	14.188.000	500.000	1.367.000	20.000	476.500	50.000	1.357.250	29.487.250
% rilevata	100,000	9,900	3,552	100,000	14,061	32,000	2,328	69,151

Migliori tecnologie di processo

Dalle considerazioni riportate nel paragrafo precedente sembrerebbe, quindi, piuttosto chiaramente identificata l'associazione inquinante-processo produttivo, almeno per quanto riguarda le evidenze più rilevanti che interessano il Polo Industriale di Porto Marghera per i dieci inquinanti vietati dai due decreti Ronchi-Costa. Una volta individuati i processi produttivi "fonte" si sono valutate le diverse alternative tecnologiche possibili così da determinare se con alcune di queste verrebbero ad essere ridotte o eliminate alla fonte le emissioni degli inquinanti in oggetto. I processi produttivi presi in esame nei paragrafi successivi sono i seguenti:

- Raffinazione
- Cloro - Soda
- Cracking
- Toluendiisocianato
- Dicloroetano - Cloruro di vinile monomero
- Acido cianidrico - Acetoncianidrina

Occorre premettere che per queste produzioni non sempre il microinquinante ha una sua origine puntuale (cloro-soda per il mercurio, toluendiisocianato e dicloroetano per le diossine, acido cianidrico per i cianuri) ma, spesso, come nel caso della Raffinazione e del Cracking per gli IPA, la fonte è piuttosto diffusa ed intrinseca al processo per cui più che sull'alternativa di processo l'attenzione andrebbe focalizzata sull'efficienza globale del processo di produzione stesso. Sempre in tema di IPA sulla produzione di acetilene, anch'essa fonte di questo inquinante, non è stata effettuata alcuna analisi tecnologica in quanto ne è prevista la dismissione dell'impianto e della produzione in genere a Porto Marghera.

Un quadro riassuntivo, con una selezione delle possibili alternative tecnologiche ai processi produttivi di cui sopra e con una stima dei benefici attesi a livello di riduzione di inquinanti, è riportato alla fine del presente capitolo. Nello schema sono state inserite anche le produzioni Compaunds della EVC e Poliacrilonitrile della Montefibre. Per i compaunds l'alternativa tecnologica sarebbe la sostituzione dei sali di piombo con formulazioni calcio-zinco, benché per alcune specifiche applicazioni del PVC questo non sia possibile e, comunque, il problema verrebbe spostato sullo zinco (il quale non è tra i microinquinanti vietati ma fa parte delle sostanze individuate dall'IRSA per le quali sono indicati degli obiettivi di qualità). Nel caso del poliacrilonitrile, invece, non sono state individuate delle alternative di processo, in quanto il fenomeno stesso che porterebbe alla formazione secondaria di cianuri in tracce (2 ppm) non è ben noto per cui, per il momento, è possibile solo suggerire una riduzione dei tempi di permanenza al fine di bloccare l'azione dei radicali secondari nello slurry di reazione.

Raffinazione

Nel caso specifico di Porto Marghera la raffineria è stata costruita nel 1926, ai tempi della prima industrializzazione di Porto Marghera, per iniziativa privata. Nel 1947 viene costituita una Società, denominata Irom (Industria Raffinazione Oli Minerali), con la partecipazione azionaria dell'Agip e della Aioc (Anglo Italian Oil Company, divenuta poi BP Trading Ltd) che ha ricostruito la raffineria dopo la distruzione del periodo bellico. Nel 1978 la raffineria è divenuta interamente proprietà dell'AgipPetroli.
La raffineria ha una capacità primaria bilanciata di raffinazione di 70.000 BSD, pari a 3.5 milioni t/a, ed è pertanto la raffineria con minore capacità del Gruppo ENI; la capacità di conversione equivalente è pari al 20.4 % contro il valore medio delle raffinerie del Gruppo ENI di 46.7 %.
L'assetto produttivo della raffineria è sostanzialmente ancora quello degli anni '50 (schema hydroskimming), basato sull'impianto di reforming catalitico della virgin naphtha e di isomerizzazione catalitica della frazione pentani/esani (è stata la prima raffineria italiana a disporre di un impianto del genere). Successivamente sono stati aggiunti l'impianto di visbreaking/thermal cracking del residuo vacuum e quello di idrodesolforazione dei gasoli per aumentare le rese di distillati medi come richiesto dal mercato.

Le rese di produzione, riferite al totale del grezzo e dei semilavorati esterni, sono state nel '97:

- Benzine 21 % p
- Petrolio +gasoli 44 % p
- Olio combustibile 24 % p

L'ottenimento di benzina agli attuali livelli di specifica (compreso il basso valore del contenuto di benzolo) è possibile solamente con l'importazione da altre raffinerie del Gruppo della benzina LCN (Light Catalytic Naphtha, benzina leggera di cracking catalitico) e con l'impiego del componente esterno MTBE. E' attiva anche una linea di produzione di bitumi.

La maggior parte degli impianti presenti nella raffineria è piuttosto datata e non tutti hanno subito operazioni di revamping in anni recenti.
In particolare l'impianto di distillazione atmosferica (DP2) è del 1952 e finora non ha subito alcun revamping; l'impianto di splitting della virgin naphtha in frazione pentani/esani ed in carica reforming (splitter VN) è del 1960 ed è stato rivampato nel 1987; l'impianto di deparaffinazione e idrodesolforazione (MDDW/HF1) è stato realizzato nel 1962 ed ha subito un revamping nel 1996.
Gli altri impianti sono stati realizzati tra la fine degli anni '60 ed i primissimi anni '70 e per alcuni di essi (ISO, RZ1, Merox) non è stato effettuato alcun revamping.
Nel 1993 è entrata in funzione la nuova centrale termoelettrica in grado di soddisfare interamente il fabbisogno energetico degli impianti di processo.

La situazione appare quindi quella di una raffineria non certamente in linea con le moderne raffinerie del settore (al contrario degli altri complessi produttivi dell'ENI dove lo sforzo di adeguamento delle strutture operative è piuttosto evidente).
Dal mancato aggiornamento tecnologico discende la facile constatazione che i consumi energetici della raffineria ed il volume delle emissioni sono necessariamente superiori ai valori che si registrano nelle raffinerie di più moderna concezione.
Passando ad esaminare le tecnologie impiegate nei singoli processi produttivi si possono fare le seguenti osservazioni:

-Isomerizzazione pentani/esani
E' in esercizio ancora la versione once-throught che consente di ottenere un isomerizzato a 82-84 RON chiaro.
Oggi nelle moderne raffinerie sono disponibili diverse variazioni di processo che consentono l'ottenimento, a parità di alimentazione, di isomerizzati con numero di ottano superiore. La versione maggiormente in uso prevede la rimozione delle normal paraffine inconvertite ed il loro riciclo ad estinzione al reattore di isomerizzazione. In tal modo il livello ottanico sale a 87-89 RON chiaro.
I maggiori costi ed i più elevati consumi di processo sono più che compensati dalla parallela riduzione della severità del reforming catalitico e dall'incremento della resa globale della benzina finita oltre che della migliore qualità della stessa (minore contenuto di aromatici e di benzolo).

-Reforming catalitico
Nel 1989 al vecchio impianto costituito da tre reattori semirigenerativi è stato aggiunto un reattore a rigenerazione continua. In questo modo la raffineria riesce ad incrementare il livello ottanico del riformato da 93 a 100 RON chiaro (tecnologia Dualforming della IFP).
Questo accorgimento tecnologico è stato usato in molte raffinerie per minimizzare i costi di modernizzazione dell'unità reforming. La vecchia unità lavora a bassa severità e più alta pressione di esercizio con cicli operativi lunghi, mentre il nuovo reattore opera ad alta severità e più bassa pressione con rigenerazione continua.
La soluzione tecnologica moderna usata nella stragrande maggioranza delle raffinerie attuali si basa sull'impiego dei soli reattori con rigenerazione in continuo del catalizzatore.
Questi reattori sono a letto mobile e posti in serie od in cascata (il letto fluido non è purtroppo consentito dalla tipologia dei catalizzatori impiegati). E' così possibile operare a pressione molto bassa di idrogeno in cui sono termodinamicamente favorite le reazioni di deidrogenazione dei nafteni e di deidrociclizzazione delle paraffine, ambedue volte alla produzione di idrocarburi aromatici.
La possibilità di lavorare a bassa pressione consente anche di produrre quantitativi maggiori di idrogeno che trova un conveniente utilizzo negli impianti di idrodesolforazione.

Infine, a parità di severità operativa, i consumi energetici e le emissioni di processo sono nettamente inferiori.
Le tecnologie impiegate negli altri impianti non hanno subito nel tempo sostanziali miglioramenti negli schemi di processo, se non l'utilizzo di nuovi catalizzatori per quanto riguarda l'impianto di idrodesolforazione.

In conclusione, per la raffineria di Porto Marghera l'alternativa tecnologica è rappresentata da un globale ammodernamento del complesso produttivo tale da riportare quest'ultimo in linea con le altre raffinerie in termini di maggior capacità di conversione e, quindi, di conseguenza, minor consumi energetici ed emissioni specifiche.

Produzione cloro-soda

Il cloro viene prodotto industrialmente, contemporaneamente alla soda caustica, per elettrolisi di soluzioni di cloruro sodico. Tale processo di elettrolisi può essere condotto su tre tipologie di impianti a seconda della tipologia di celle che viene impiegata: a diaframma, ad amalgama e a membrana. Attualmente a Porto Marghera la produzione di cloro e soda è demandata alla sola Enichem e gli impianti che sono attualmente operativi impiegano celle ad amalgama per una capacità produttiva complessiva di 200.000 t/a di cloro gas, ca. 6.000 t/a di idrogeno, 60.000 t/a di ipoclorito di sodio e 230.000 t/a di soda caustica. Il processo basato sull'elettrolisi in celle ad amalgama è da lungo tempo ben noto ed ancora diffusamente applicato se si considera che circa il 50% della produzione di cloro viene ottenuta con l'impiego di questa tecnologia che risale alla fine del secolo scorso. Sulle alternative tecnologiche la scelta è piuttosto scontata, come se ne deduce dal confronto delle tre diverse tecnologie riportato di seguito.

Nelle celle a diaframma l'anodo, su cui si svolge cloro per ossidazione degli ioni cloruro, è di grafite; il catodo su cui si svolge idrogeno per decomposizione dell'acqua è costituito da una lastra o griglia di ferro separata dall'anodo da un diaframma. La soluzione di cloruro sodico viene alimentata nello scomparto anodico, da dove fluisce nello scomparto catodico attraverso il diaframma, che ha la funzione di impedire agli ioni idrossido OH che si formano al catodo, di migrare verso l'anodo e di reagire con il cloro gassoso per formare cloruri e ipocloriti.

Nelle celle ad amalgama l'anodo è sempre di grafite, il catodo è costituito da un film di mercurio che scorre lungo la cella e su cui si deposita il sodio, formando un'amalgama che successivamente viene decomposto con acqua in mercurio e soda in recipienti detti disamalgatori.

Nelle celle a membrana l'anodo è a base di titanio, mentre il catodo è di acciaio dolce. La salamoia ottenuta per dissoluzione in miniera viene trattata con soda caustica oppure carbonato di sodio; il precipitato che si ottiene viene allontanato, mentre la fase liquida viene fatta passare attraverso una resina chelante per rimuovere il calcio ed il magnesio.

La salamoia così purificata viene addizionata con salamoia esaurita proveniente dalla cella elettrolitica ed inviata nella sezione anodica della cella elettrolitica. Gli ioni Na passano attraverso la membrana nella zona catodica, dove si ha liberazione di idrogeno e formazione di NaOH; nella sezione anodica si ha la formazione di cloro, che viene successivamente allontanato dalla salamoia esaurita in un apposito serbatoio.

Dal punto di vista ambientale, il processo a membrana è superiore agli altri due processi poiché impiega una membrana polimerica inerte (quindi non si ha neanche formazione di IPA e diossine) e non richiede le misure protettive necessarie nel caso del processo ad amalgama, dove si impiega mercurio, e del processo a diaframma, dove si usa amianto.

Cracking

L'impianto di cracking di Porto Marghera dell'Enichem produce una vasta gamma di idrocarburi ottenuti tramite cracking termico di virgin nafta e/o gasolio. I principali prodotti sono etilene, propilene, metano, benzina di cracking, etc. La capacità produttiva dell'impianto viene convenzionalmente riferita alle tonnellate di virgin nafta equivalente crackizzata. Essa risulta attualmente pari a 1.600.000 t/a, equivalente ad una produzione di 450.000 t/a di etilene da associare ai seguenti prodotti principali: 250.000 t/a di propilene, ca. 130.000 t/a di frazione C_4, 140.000 t/a di benzene, 50.000 t/a di toluene.

Il cracking termico degli idrocarburi risulta essere ancora il principale processo per la produzione industriale di etilene: l'utilizzo di questa tecnologia permette di ottenere come prodotti secondari composti dall'elevato valore commerciale, quali propilene, frazioni C_4 e butadiene, benzene.

Il cracking termico viene condotto in reattori tubolari (forni di cracking) dell'altezza di 30÷50 m; di solito due forni condividono uno stesso camino. I moderni reattori prevedono tubi sistemati in file verticali (camera radiante). La capacità di un singolo forno è ben oltre le 100.000 t/a.
La reazione di cracking procede all'interno di serpentine posizionate nella sezione radiante del forno. Per diminuire la formazione di carbonio durante la reazione, viene addizionato del vapore come diluente dell'alimentazione; il vapore, inoltre, aumenta la selettività nella produzione delle olefine desiderate in quanto abbassa la pressione parziale degli idrocarburi in alimentazione. La temperatura della miscela idrocarburi-vapore in ingresso alla camera radiante risulta pari a 500÷700°C; la temperatura in uscita dalla serpentina viene mantenuta sui 775÷950°C, in relazione al tempo di residenza e al tipo di alimentazione. La combinazione di bassissimi tempi di residenza (0.1÷0.15 s) e di ridotte pressioni parziali permette di ottenere elevate selettività a parità di conversione dell'alimentazione.
La conversione, riferita ad un singolo componente, è definita come rapporto tra la differenza della concentrazione iniziale con quella finale e la concentrazione iniziale: se moltiplicato per 100, il rapporto esprime la percentuale di reagente che si è trasformato.

Si introduce un ulteriore parametro, la selettività, per esprimere la frazione di reagente trasformata che si è convertita nel prodotto desiderato (olefine).

La reazione di cracking, essendo di natura endotermica, richiede una quantità ingente di calore (1.6÷2.8 MJ/kg di idrocarburo convertito), fornita dalla combustione di gas od olio combustibile in bruciatori posizionati lungo le pareti e la base dei forni.
La miscela idrocarburica in uscita dai forni viene rapidamente raffreddata (*quench*) in scambiatori denominati TLE (Transfer-Line-Exchangers) per evitare la diminuizione della selettività a causa delle numerose reazioni secondarie che avrebbero luogo in questa zona: l'operazione di *quench* permette di produrre una notevole quantità di vapore ad alta pressione e di preriscaldare l'alimentazione.
Poiché solo il 35÷50% del calore sviluppato dai bruciatori viene assorbito nella camera radiante, la miscela in uscita da questa contiene un elevato contenuto energetico che può essere utilizzato efficientemente nella camera di convezione del forno, dove viene preriscaldata l'alimentazione fino alla temperatura ottimale. Il calore residuo viene recuperato attraverso la produzione di vapore. L'efficienza termica globale raggiunge valori del 95%.

La distribuzione finale dei prodotti è fortemente influenzata dal tempo di residenza, dalla pressione parziale degli idrocarburi, dal rapporto vapore/olio, e dalla pressione in uscita dalla serpentina.
Per minimizzare ogni ulteriore possibilità di cracking, la temperatura dei gas in uscita dai TLE viene ulteriormente abbassata iniettando direttamente *quench oil* al loro interno. Le olefine vengono recuperate attraverso successiva compressione, condensazione e frazionamento dei gas di reazione.

Da quanto sopra si evince che l'evoluzione tecnologica del cracking termico viene indirizzata verso una più elevata efficienza complessiva del processo con un incremento della resa che nei moderni impianti di cracking raggiunge un valore del 30-33%. Con queste rese complessive, il cracking termico per produzioni consistenti risulta essere ancora l'alternativa migliore. Altre tecnologie la cui applicazione è ancora in fase di sviluppo o, comunque, legata a delle specifiche circostanze sono di seguito indicate:

- Reattore di cracking avanzato. La selettività nei confronti delle olefine viene aumentata riducendo il tempo di residenza: sono necessarie elevate temperature o una riduzione della pressione parziale degli idrocarburi. Questo viene ottenuto utilizzando un reattore di cracking avanzato (ACR); vapore surriscaldato viene impiegato come vettore termico per fornire il calore di reazione; la combustione di *fuel* (H_2 e CH_4) con ossigeno puro genera temperature di 2000°C, e la reazione di cracking viene condotta a 950÷1050°C con un tempo di residenza inferiore ai 10 ms. A causa del bassissimo tempo di residenza, occorre predisporre una speciale torre di *quench*. Lo svantaggio di questa tecnologia risiede nella produzione di elevate quantità di acetilene (>2% in peso).
- Reattore di cracking adiabatico. Il principio è basato sulla iniezione degli idrocarburi

d'alimentazione all'interno dei gas di reazione, i quali si trovano ad una elevata temperatura (1200°C); questo provoca la vaporizzazione istantanea dell'alimentazione e una elevata decomposizione. La temperatura dei gas di reazione può essere controllata variando il rapporto ossigeno/fuel e dalla iniezione di vapore nella camera di combustione. La natura endotermica della reazione causa una rapida caduta della temperatura dopo l'iniezione dell'alimentazione. Si ottiene un sostanziale aumento nella produzione di olefine (>10% in peso).

- Cracking a letto fluidizzato. L'alimentazione è costituita direttamente da petrolio greggio; il cracking di questo non può essere condotto nelle convenzionali serpentine a causa dell'elevato sporcamento nella sezione di convezione, nella camera radiante e nei TLE, per cui sono stati sviluppati processi a letto fluidizzato. Come vettore termico viene impiegata sabbia, mentre come mezzo fluidizzante particelle di coke.
- Pirolisi catalitica. L'utilizzo di catalizzatori produce quantità maggiori di CO e CO_2 rispetto a quella normalmente ottenuta con la pirolisi termica; questo indica che la reazione di gas d'acqua è molto attiva, e di solito questo porta ad una diminuzione nella produzione di olefine. La maggior parte di questi catalizzatori sono formati da allumina a bassa area specifica. Le temperature di cracking sono leggermente minori di quelle osservate nella pirolisi termica (quindi minore selettività); i catalizzatori provocano l'iniziazione delle reazioni di pirolisi ed aumentano la quantità di alimentazione che subisce la reazione di decomposizione.
- Reattore a membrana. Questa tecnologia utilizza biomembrane, le quali non sono appropriate per reazioni che richiedono elevate temperature, nella deidrogenazione dell'etano per spostare questo dall'equilibrio con l'etilene. Esistono tuttavia membrane ceramiche o inorganiche che possono essere usate a temperature maggiori (>600°C). La permeabilità della membrana riveste un ruolo importante per la determinazione della conversione.
- Deidrogenazione e ossideidrogenazione. La deidrogenazione delle paraffine è limitata dal raggiungimento dell'equilibrio, per cui sono necessarie elevate temperature. Per superare le limitazioni della deidrogenazione, è necessario rimuovere uno dei prodotti, l'idrogeno, attraverso l'ossidazione dello stesso ad acqua. Comunque l'ossigeno ossida sia l'etano che l'etilene a CO_2 e altri prodotti ossigenati: la selettività risulta seriamente compromessa.
- Accoppiamento ossidativo del metano. Sono stati sviluppati nuovi catalizzatori in grado di rompere il legame C-H del metano, producendo radicali metilici: questi si combinano per formare etano, il quale in seguito subisce le reazioni di pirolisi. Si ottiene un'elevata selettività in etilene utilizzando catalizzatori al lantanio. Il processo diventa economico quando sono disponibili notevoli quantità di metano a poco prezzo.
- Conversione del metanolo ad etilene. Si raggiungono selettività in etilene del 95% impiegando speciali catalizzatori (Ni/SAPO) che convertono il metanolo in etere dimetilico, il quale si decompone in etilene ed acqua.
- Conversione dell'etanolo ad etilene. Il vantaggio economico di questo processo dipende dalla disponibilità e dal prezzo dell'etanolo. La produzione di etilene da etanolo deriva dalla fermentazione di materie prime di origine vegetale. Vengono

utilizzati catalizzatori a base di allumina attivata, acido fosforico e ossido di zinco con allumina. La produzione di etilene raggiunge valori di 94÷99% del valore teorico.

- Conversione del carbone a etilene. I gas di sintesi derivati dalla gassificazione del carbone possono essere convertiti in idrocarburi olefinici e composti ossigenati. L'etilene può essere recuperato direttamente o dopo un processo di pirolisi applicato all'etano e alla nafta prodotti.
- Reazione di.disproporzionamento del propilene. La reazione di disproporzionamento del propilene fornisce etilene e propano; dato che la reazione è reversibile, può essere usata sia per produrre etilene che propilene.
- Etilene come prodotto secondario. Nella raffinazione del petrolio, sono prodotte piccole quantità di etilene a partire dai fluidi di cracking catalitico.

Produzione TDI

Il TDI (toluen-di-isocianato) appartiene alla famiglia degli isocianati organici, esteri dell'acido isocianico; gli isocianati, liquidi incolori o solidi dal basso punto di solidificazione, sono caratterizzati dalla formula R-N=C=O. In particolare il TDI ha la seguente formula di struttura: $[CH_3C_6H_3(NCO)_2]$. È un liquido che ha un forte odore e risulta molto reattivo con i composti chimici che hanno atomi attivi d'idrogeno. Chimicamente, il TDI ha due isomeri di base: 2,4 - toluen diisocianato e 2,6 - toluen diisocianato; in commercio è disponibile come miscela dei due isomeri in rapporti 80/20 o 65/35, rispettivamente. Dal punto di vista industriale, il TDI viene vantaggiosamente prodotto dalla sintesi degli isocianati con ammine, o sali di ammine, e fosgene. L'importanza del TDI deriva dal fatto che costituisce un fondamentale intermedio per la produzione di schiume e poliuretani.

Il TDI a Porto Marghera viene prodotto da Enichem secondo il processo tradizionale di sintesi da matatoluendiammina e fosgene. Il TDI (118.000 t/a di capacità) è l'unico impianto del Sud Europa e colloca la sua produzione interamente sul mercato coprendo oltre il 20% del fabbisogno europeo ed il 9% del consumo mondiale.

La reazione di sintesi del TDI si basa sulla denitrazione di toluene, producendo miscele di 2,4 e 2,6-dinitro isomeri: una riduzione catalitica di questi derivati conduce alle corrispondenti diammine, le quali sono trattate con fosgene per dare il TDI.

Un processo produttivo siffatto si spiega con la forte spinta che si è tradizionalmente avuta in sintesi organica all'uso di materie prime ed intermedi molto reattivi quali appunto il fosgene ma anche il cloruri di metile, il dimetilsolfato, i cloruri di acidi organici, il cloruro di tionile, il cloro ed il bromo, i cloroderivati in genere, i dieni, etc.. L'impiego di queste sostanze, per la loro alta reattività, si è rivelato strategico per ridurre i costi di investimento e di produzione del settore chimico. Questa linea di sviluppo, che ha sicuramente interessato la produzione di TDI ma che ha investito in

generale tutta la chimica di processo, aveva insiti due svantaggi: la formazione di grandi quantità di prodotti collaterali (sali, acidi, etc.) e la necessità di ricorrere a misure di sicurezza molto costose. Più recentemente, invece, si sta affermando la tendenza alla ricerca di materie prime ed intermedi selettivi e non tossici anche se di non alta reattività e richiedenti quindi temperature di reazione relativamente superiori. Un esempio di questo genere riguarda proprio il TDI e la possibilità di produrlo via dimetilcarbonato (DMC). Il DMC fino alla metà degli anni '80 era ottenuto dal cloruro acido corrispondente, il fosgene, e per questo motivo il suo impiego è stato in passato piuttosto limitato. Il nuovo processo, già sviluppato su scala industriale, consente, invece, di ottenere il DMC per sintesi diretta da ossido di carbonio e metanolo. Il DMC ha vaste potenzialità di impiego in sintesi organica, sia come agente metilante in talune applicazioni in sostituzione del solfato di metile e del cloruro di metile, sia come agente carbonilante in sostituzione del fosgene. Il DMC rispetto al fosgene è meno reattivo a temperatura ambiente; dà luogo a miscele di prodotti, coprodotti e sottoprodotti più facilmente separabili; presenta minore tossicità, maggiore necessità di catalizzatori e dà luogo a reazioni con maggiore selettività. In questo senso, l'impiego potenziale più ampio del DMC come sostituto del fosgene si ha nella sintesi dei diisocianati, quale ad esempio il toluendiisocianato.

Altri processi senza l'utilizzo di fosgene. Sono stati compiuti numerosi sforzi negli ultimi anni per sviluppare nuovi metodi di produzione degli isocianati senza richiedere l'uso del fosgene, essendo questo un composto estremamente volatile e tossico. Questi processi si basano sulla reazione del monossido di carbonio con composti nitro-aromatici, sulla diretta conversione del dinitrotoluene: questo approccio richiede però severe condizioni di reazione e difficoltà nel recupero del catalizzatore, a base di metalli nobili, in fase omogenea. È stato sviluppato un processo, sempre a partire dal dinitrotoluene, che utilizza catalizzatori al selenio, più economico ma pur sempre tossico. È stata inoltre proposta una reazione che si basa sulla scissione dei carbammati intermedi utilizzando solventi organici altobollenti in presenza di catalizzatore. Infine, è stato sviluppato un metodo che si basa su un'efficiente reazione cocatalitica ad uno stadio. Di questi metodi, nessuno viene impiegato attualmente per la produzione a livello industriale di TDI.

Accordo di programma

In merito alle alternative tecnologiche che si prospetterebbero per i processi produttivi Enichem e, quindi, a quelle che potrebbero essere delle indicazioni di scelte tecnologiche tali da consentire di intervenire a monte sulla riduzione di alcuni dei microinquinanti indicati nel Decreto, andrebbe tenuto in considerazione quanto previsto nell'accordo di programma sulla chimica di Porto Marghera. In particolare è da evidenziare l'impegno preso da Enichem (ma una decisione in tal senso era -al di là dell'accordo- già stata presa dall'Azienda) di chiudere i seguenti reparti produttivi:

- produzione ossido di carbonio,

- produzione acetici,
- produzione cianuri.

Diversamente è da tenere in considerazione il *trade off* che sussiste tra l'impegno di sostituire l'attuale impianto di produzione del cloro-soda con celle a catodo di mercurio con uno ambientalmente più compatibile con celle a membrana e la necessità di assicurare per almeno 10 anni il conseguente assorbimento a valle della produzione di cloro, che in sostanza significa poter proseguire nella produzione di TDI via fosgene piuttosto che per una via alternativa quale quella con dimetilcarbonato attualmente in fase di avanzato sviluppo.

Produzione Dicloroetano/Cloruro di vinile monomero

Nell'impianto di Porto Marghera della European Vinyls Corporation (EVC) la reazione di ossiclorurazione viene realizzata in 3 reattori a letto fluido con condizioni di esercizio di temperatura pari a 200°C, di pressione pari a circa 3 bar, e con una produttività di 400 tonn./die di DCE. La reazione è basata su un ciclo redox che coinvolge le specie Cu(I) e Cu(II) sul catalizzatore $CuCl_2$ supportato su allumina. L'ossigeno necessario per la reazione viene alimentato con l'aria, mentre in altri impianti produttivi, anche della stessa EVC, viene alimentato direttamente ossigeno.
E' importante sottolineare che il processo di reazione è un processo a singolo passaggio: non vi è riciclo e dopo la condensazione e la sezione di assorbimento e stripping gli sfiati gassosi sono inviati all'incenerimento. A causa dell'impiego di aria come agente ossidante per la fase di reazione, elevati volumi di gas vengono quindi inviati all'incenerimento.
Attualmente il processo di ossiclorurazione con aria è da considerarsi superato in quanto il processo che prevede l'impiego di ossigeno come reagente presenta diversi vantaggi riassumibili in:

- riduzione dei costi;
- incremento della produttività;
- miglioramento dell'efficienza (conversione del HCl del 99%, resa dell'etilene del 98% e purezza del DCE prodotto del 99%);
- riduzione dell'impatto ambientale.

Il processo si caratterizza per la presenza di un riciclo al reattore dei reagenti che non hanno reagito, contrariamente al processo con aria, nel quale si ha un singolo passaggio.
La riduzione dell'impatto ambientale, rispetto al processo che impiega l'aria, è connessa con la riduzione del volume dei gas di scarico del processo ed una più elevata purezza del DCE prodotto che consentono di ottenere:

- una riduzione di 90-100 volte dei gas di scarico grazie alla eliminazione di volumi di azoto in gioco dentro e fuori del reattore;
- un riciclo al reattore della quota più rilevante dei gas di scarico (solo una piccola quantità viene quindi bruciata);

- una riduzione dei consumi energetici connessa con l'assenza dei volumi di azoto da riscaldare;
- la possibilità di recupero dei composti clorurati (HCl prodotto) presenti nei gas di scarico, piuttosto che loro combustione come avviene negli altri impianti.

L'incremento della purezza del DCE è uno dei vantaggi immediati della tecnologia dell'ossiclorurazione con ossigeno ed è legato alla ottimizzazione dei rapporti Cl/C e O/C grazie all'impiego diretto dell'ossigeno. Una più elevata purezza del DCE prodotto determina minori quantitativi di sottoprodotti da smaltire. Un altro importante risultato raggiungibile è la resa rispetto al reagente etilene, grazie al riciclo che determina un ulteriore vantaggio perché consente di operare a più bassi rapporti di Cl/C. La conversione del HCl cresce quindi fino al 99-99.5 % diminuendo il consumo di soda caustica nella colonna di raffreddamento per neutralizzare il basso contenuto di HCl non reagito. La produttività del DCE con il processo ad ossigeno è di circa 2-4 volte superiore a quella del processo ad aria.
Inoltre, l'uso dell'ossigeno in alternativa all'aria determina una riduzione dei costi fissi di investimento legati a:

- necessità di compressori più piccoli,
- differente configurazione del downstream del reattore: condensatori e colonne (riduzione dei volumi da trattare).

Il processo di ossiclorurazione con ossigeno è un processo che è stato già sviluppato anche dall'EVC. Con questa tecnologia è previsto un revamping dell'impianto di ossiclorurazione ad aria di Porto Torres, mentre per l'impianto di Porto Marghera non è ancora previsto alcun revamping.

Un altro processo in fase di sviluppo è quello di clorurazione diretta dell'etilene per la produzione di dicloroetano (DCE). Il processo di clorurazione diretta ad alta temperatura (HTC) rappresenta un interessante, ed energeticamente efficiente, metodo per la produzione e la purificazione del DCE.
Il processo venne sviluppato originariamente da Stauffer e solo recentemente applicato su scala industriale. Il processo consente un risparmio energetico, in un impianto di produzione di CVM ben bilanciato, in virtù dello sfruttamento del calore della reazione esotermica di clorurazione diretta (la reazione in fase liquida tra etilene e cloro produce 52.000 Kcal di calore per kg mol di DCE prodotto) per vaporizzare il DCE per la purificazione, anche del DCE ricircolato dal forno di pirolisi e dalla produzione mediante ossiclorurazione.

Il processo di clorurazione ad alta temperatura HTC garantisce rese elevate e qualità elevata del prodotto (viene prodotto DCE secco al 99,9% di purezza). In molti impianti questo processo non ha bisogno di un trattamento acque, poiché non necessita di acqua o soda per la purificazione del DCE.
Questo processo consente di ridurre il vapore complessivamente impiegato in un impianto ben bilanciato, di circa 0.8 tonnellate di vapore per tonnellata di CVM, perché

il calore di reazione è sufficiente per l'ebollizione in una singola colonna di distillazione, rendendo non necessario l'uso di diverse colonne.
Un altro considerevole vantaggio è legato all'assenza di parti in movimento nel reattore, garantendo così una vita più lunga e minore necessità di manutenzione.
La reazione avviene infatti in un reattore ad U collegato ad un separatore orizzontale di gas. I reagenti vengono alimentati al reattore, dove reagiscono sotto una sufficiente pressione statica per prevenire l'ebollizione nella zona di reazione e la conseguente vaporizzazione. Di seguito alla zona di reazione, la minore pressione statica consente l'ebollizione del contenuto del reattore e promuove un effetto termosifone per la circolazione. I vapori di DCE provenienti dal separatore di gas del HTC, vengono inviati al fondo della colonna per la purificazione. Il DCE puro è prelevato da una corrente laterale, mentre un piccolo contenuto di tagli leggeri formatisi durante la reazione viene riinviata indietro, mentre i tagli pesanti prelevati dal fondo della colonna vengono riinviati al reattore.

Oltre al processo di clorurazione ad alta temperatura HTC, esiste anche il processo di clorurazione a bassa temperatura LTC, che sebbene sia meno efficiente del primo, viene impiegato per la conversione di etilene di minor purezza in DCE. Il reattore LTC ha uno scambiatore di calore interno che rimuove il calore di reazione mediante ricircolazione di acqua di raffreddamento. Il DCE prodotto viene prelevato dal reattore LTC sotto forma di una corrente liquida e lavato prima di essere inviato alla distillazione.

Produzione Acido cianidrico/Acetoncianidrina

Gli impianti di Porto Marghera per la produzione di acido cianidrico e acetoncianidrina sono attualmente in capo alla Elf Atochem, la filiale chimica del gruppo petrolifero internazionale Elf. La capacità produttiva degli impianti è di 34.200 t/a di acido cianidrico e di 85.600 t/a di acetoncianidrina. Quest'ultima viene inviata a Rho, sempre presso gli stabilimenti Elf Atochem, per essere trasformata in metilmetacrilato monomero.

I processi di sintesi che stanno alla base della produzione mondiale di acido cianidrico (HCN) sfruttano la reazione di idrocarburi con ammoniaca: la reazione è fortemente endotermica e richiede pertanto un continuo apporto di calore. I diversi processi si differenziano in base alla tecnica utilizzata per fornire calore. Soltanto tre di questi sono attualmente usati per la manifattura di HCN. Il processo dominante dal punto di vista commerciale trae origine da una classica tecnologia, la quale coinvolge la reazione dell'ammoniaca con il metano (gas naturale) ed aria in presenza di un catalizzatore al platino: viene denominato **processo Andrussow** ed è quello attualmente impiegato da Elf Atochem negli impianti di Porto Marghera. Il secondo processo utilizza la reazione dell'ammoniaca con metano ed è chiamato **processo Blausäure-Methan-Ammoniak** (BMA). Il **processo Shawinigan**, invece, utilizza un sistema caratterizzato dalla presenza di un unico reattore; il cuore del processo è costituito da un forno elettrico, un

letto fluidizzato di coke riscaldato a 1350÷1650°C grazie al passaggio di corrente elettrica tra gli elettrodi di carbone immersi nel letto. I gas di alimentazione sono costituiti da ammoniaca ed un idrocarburo, preferibilmente propano: elevate produzioni ed alte concentazioni di HCN sono ottenute nei gas di reazione.
L'acido cianidrico è anche ottenuto come prodotto secondario nella manifattura dell'acrilonitrile: questa si basa sulla ammonossidazione del propilene.

-Processo Andrussow
La stechiometria della reazione risulta: $CH_4 + NH_3 + 1.5\ O_2 \Rightarrow HCN + 3\ H_2O$. La reazione globale viene condotta adiabaticamente sfruttando l'addizione di aria (O_2); l'ossigeno ossida una parte del metano, rendendo in questo modo la reazione globale esotermica.
La temperatura del catalizzatore (90%Pt / 10%Rh in forma di rete) raggiunge i 1100°C. I gas d'alimentazione al reattore vengono filtrati e premiscelati: la concentrazione ottima della miscela (rapporto volumetrico 5:1:1 di aria, metano ed ammoniaca) è sopra il limite superiore di infiammabilità; ad ogni modo devono essere prese precauzioni per mantenere la miscela al di fuori dei limiti di infiammabilità. La maggior parte del calore necessario alla formazione di HCN è fornito dalla combustione del metano. Prevenire la decomposizione dell'HCN costituisce un aspetto critico per il successo dell'operazione: i gas di reazione devono essere velocemente raffreddati a temperature inferiori ai 400°C utilizzando un generatore di vapore, localizzato direttamente dietro il letto di catalizzatore. Il recupero di calore è un fattore importante nella gestione dell'impianto: la produzione di vapore costituisce pertanto un mezzo per il recupéro dell'energia residua della reazione.
La conversione, la quantità e la produttività del processo sono influenzati dal preriscaldamento, composizione e purezza dell'alimentazione, dalla geometria del reattore, dal tempo di contatto, dalla composizione e purezza del catalizzatore, dalla pressione operativa, dal tempo di *quench* ed infine dai materiali di costruzione.
I gas di reazione in uscita dal reattore vengono lavàti con acido solforico diluito per rimuovere l'ammoniaca non reagita, producendo una soluzione di solfato ammonico dal costoso smaltimento. In alternativa, viene utilizzato un assorbitore, dove i gas di reazione vengono fatti passare attraverso una soluzione di fosfato monoammonico a 60÷80°C; si ottiene una soluzione di fosfato diammonico, la quale subisce un'operazione di strippaggio con vapore per recuperare l'ammoniaca assorbita. Quest'ultima, dopo frazionamento e condensazione, viene riciclata al reattore. La rimozione dell'ammoniaca prima che l'HCN venga recuperato nella successiva operazione di purificazione dei gas di reazione costituisce uno *step* importante in quanto l'ammoniaca promuove la polimerizzazione dell'HCN.
I gas di reazione in uscita dallo scrubber, costituiscono l'alimentazione di una colonna in controcorrente dove l'HCN viene assorbito in acqua fredda: la risultante soluzione viene stabilizzata con l'aggiunta di acido ($\cong$ 0.1%) per evitare un'eventuale polimerizzazione. L'HCN viene di seguito strippato con vapore dalla soluzione acquosa e condensato. Il prodotto finale ha un contenuto di acqua minore di 0.5%; sono presenti inoltre tracce di impurità quali cianuri, acrilonitrile, acetonitrile e propionitrile. La

soluzione acquosa di HCN entra in un frazionatore dove vengono aggiunte tracce di SO_2 come agente stabilizzante. I gas residui dell'assorbitore contengono abbastanza H_2 e CO da renderli un ottimo combustibile. I vantaggi del processo Andrussow comprendono: lunga durata del catalizzatore, sopra le 10000 ore; elevata purezza dell'acido cianidrico prodotto; tecnologia testata, con un sistema di reazioni semplice ed innocuo; bassi costi di investimento e di mantenimento. Lo svantaggio principale risiede nel fatto che il processo dipende in larga misura dalla purezza del metano: questo per evitare, in caso di tracce di idrocarburi, la carburazione del catalizzatore con un conseguente calo nella conversione. Un ulteriore problema sta nella bassa concentrazione di HCN nei gas di reazione, così che le apparecchiature per il recupero di HCN devono essere costruite per poter trattare elevate misure di gas.
L'inquinamento atmosferico derivante da questo processo risulta minimo in quanto tutti i gas di scarico sono bruciati. I prodotti della combustione sono costituiti principalmente da vapor d'acqua e da anidride carbonica. Gli scarichi liquidi sono rappresentati dall'acqua prodotta durante la reazione, la quale contiene tracce di HCN, altri nitrili e solfato ammonico. Il più comune trattamento per questi scarichi è costituito da una clorurazione alcalina che converte il cianuro in cianato, essenzialmente non tossico.

-Processo BMA
Il principio base del processo BMA è la formazione di HCN in assenza di ossigeno: metano ed ammoniaca si combinano per dare HCN: $CH_4 + NH_3 \Rightarrow HCN + 3\ H_2$. La reazione richiede temperature sopra i 1200°C essendo endotermica; viene condotta in un reattore a tubi d'alluminio riscaldati esternamente e rivestiti internamente con un sottile strato di uno speciale catalizzatore al platino. Un tipico convertitore è formato da una serie di forni, ognuno dei quali contiene 8÷10 reattori, costituiti a loro volta da 10÷30 tubi. All'interno dei forni viene bruciato direttamente gas naturale. Una miscela di ammoniaca e metano, nel rapporto di 1.01÷1.08 per evitare la formazione di qualsiasi deposito di carbone, attraversa i tubi dove avviene la reazione. I gas di reazione vengono di seguito raffreddati a 300°C passando attraverso una camera di alluminio raffreddata ad acqua. Le operazioni di assorbimento dell'ammoniaca e di recupero dell'HCN sono del tutto simili a quelle utilizzate nel processo Andrussow. I vantaggi sono rappresentati dall'elevato contenuto di HCN nei gas di reazione (circa il 20%), così che il numero, la dimensione e quindi i costi delle apparecchiature destinate al recupero di HCN sono contenuti, e dal fatti che i gas di scarico contengono principalmente idrogeno (circa il 70%): se questo non è necessario per altre sintesi, può essere usato come gas combustibile. I costi elevati di investimento e di manutenzione costituiscono lo svantaggio del processo.

-Processo Shawinigan
Questo processo si basa nel condurre la reazione dell'ammoniaca con un idrocarburo in assenza di catalizzatore, di solito propano o butano, in un letto fluidizzato di particelle di *coke*. Il calore di reazione (1500°C) viene fornito elettricamente attraverso due elettrodi immersi nel letto fluido. I gas di reazione sono caratterizzati da un elevato contenuto di HCN (circa il 25%) e dalla presenza di ammoniaca soltanto in tracce, quelli

di scarico sono costituiti essenzialmente da idrogeno. I costi per la produzione di energia elettrica sono elevati: questo processo risulta conveniente dove il costo dell'elettricità è basso.

Sono stati sviluppati anche altri diversi processi per la produzione di HCN che però hanno trovato ancora una limitata applicazione:

- sintesi a partire da carbone ed ammoniaca (il processo non è stato ancora commercializzato);
- recupero da gas di coke;
- sintesi di acetonitrile ed ammoniaca a 1100÷1300°C: la reazione produce un gas che contiene il 47.3% di HCN e il 50% di H_2;
- riduzione a 400÷800°C di ossido d'azoto su catalizzatore a base di metalli preziosi;
- reazione di metanolo con ammoniaca in assenza di ossigeno su catalizzatore a 600÷ 950°C.

In ogni caso per tutti i diversi processi di produzione necessariamente vengono ad esserci le operazioni di assorbimento dell'ammoniaca e di recupero dell'HCN che sono la causa della formazione di acque reflue cianuriche. Per cui, a prescindere dal processo impiegato, la migliore tecnologia per ridurre alla fonte l'inquinamento da cianuri negli scarichi è quella che consente una separazione spinta del sistema HCN/H_2O nelle colonne di stripping. Un altro intervento alla fonte consiste nell'assorbimento dell'ammoniaca con una soluzione di fosfato monoammonico, evitando in questo modo la formazione di solfato ammonico contaminato con amminonitrili che si decompongono in cianuri inquinando le acque di scarico nel trattamento successivo di cristallizzazione del sale e centrifugazione. In alternativa si possono decomporre gli amminonitrili prima della rimozione dell'ammoniaca.

-Sintesi dell'acetoncianidrina

L'acetoncianidrina (ACN) è un importante intermedio per la produzione di metacrilati e suoi derivati e costituisce la materia prima per la manifattura di insetticidi. La sua formula di struttura è la seguente: $CH_3C(OH)(CN)CH_3$. La produzione industriale dell'ACN si basa sulla condensazione, condotta in fase liquida, dell'acetone in presenza di acido cianidrico e di catalizzatore, del tipo idrossido di sodio, idrossido di potassio, carbonato di potassio, o resine di scambio anionico. La reazione, di natura esotermica, è reversibile, ma la formazione dell'ACN risulta favorita.

L'acetone, il catalizzatore e l'HCN in fase liquida sono alimentati continuamente in un reattore raffreddato. La miscela di reazione viene addizionata con acido solforico per neutralizzare il catalizzatore alcalino: il risultante sale viene allontanato attraverso una filtrazione. Il prodotto così ottenuto viene distillato in un processo a due stadi per il recupero dell'ACN. I prodotti di testa della prima colonna consistono principalmente di acetone e HCN, per cui vengono riciclati al rettore. La seconda colonna rimuove dalla testa l'acqua, mentre il prodotto di fondo è costituito da ACN al 98%.

La produzione di ACN non presenta la formazione di prodotti secondari a parte piccole quantità di sali solfati formati durante la neutralizzazione del catalizzatore.

PROCESSI/ PRODUZIONI	TECNOLOGIA ESISTENTE	INQUINANTE TIPICO	CARICO INQUINANTE**	CARICO SPECIFICO	TECNOLOGIA ALTERNATIVA	STIMA RIDUZIONE
AGIP PETROLI						
Raffinazione	Conversione equivalente del 20.4%	IPA, Diossine/Furani	Non stimabile	= =	Conversione equivalente del 46.7%	Proporzionale al delta di conversione equiv.
ENICHEM						
Toluendiisocianato	Fosgenazione ammine	Diossine/Furani	0.001 gr/anno	$8\ 10^{-9}$ gr I-TEQ / ton TDI	Senza fosgene via dimetilcarbonato	Totale per eliminazione del cloro presente
Olefine e aromatici	Cracking Termico (resa 26%)	IPA	400-600 kg/anno	0.0009-0.001 kg IPA / ton C_2H_4	Cracking termico (resa 30-33%)	Proporzionale all'incremento della resa
Cloro soda	Celle ad amalgama	Mercurio	1000-1500 kg/anno	0.005-0.008 kg Hg / ton Cl_2	Celle a membrana	Totale per eliminazione inquinante
EVC						
Dicloroetano/CVM	Ossiclorurazione etilene con aria	Diossine/Furani	10-15 gr/anno	0.00004 gr I-TEQ / ton DCE	Ossiclorurazione etilene con ossigeno	Proporzionale alla riduzione dei volumi
Compounds	Additivazione sali di piombo nel PVC	Piombo	1-10 kg/a (per ricaduta atmosferica)	0.00004 - 0.0004 kg Pb / ton PVC	Formulazioni calcio-zinco al posto del Pb	Totale per eliminazione inquinante
ELF ATOCHEM						
HCN/ACN	Sintesi da acetone e acido cianidrico	Cianuri	27.000 kg/anno	0.8 kg CN / ton HCN	Separaz. HCN/H_2O Ass. NH_3 con fosfati	Fino all'80-90%
MONTEFIBRE						
Poliacrilonitrile	Via acrilonitrile e acetato di vinile	Cianuri	2.400 kg/anno	0.015 kg CN / ton poliacrilonitrile	Condizioni operative ad alta efficienza	Ipotizzabile prop. alla riduz. dei tempi perm.

(*) Relativamente alle 10 sostanze vietate
(**) Carico inquinante a monte dei trattamenti di depurazione. Stima dati ARPA Veneto.

Migliori tecnologie di depurazione

Le considerazioni riportate nel seguito, e specificatamente i riferimenti tecnici per le emissioni, sono basati su studi tecnologici, riportati nella letteratura scientifica in bibliografia, e prescindono da considerazioni di merito sulle tecniche di gestione degli impianti di cui al Decreto del 23 aprile 1998. Nel caso della laguna di Venezia tale gestione ottimizzata dovrebbe consentire di limitare, al massimo possibile, il contenuto in massa di inquinanti negli effluenti gassosi e liquidi, privilegiando l'impiego di trattamenti che ne consentano una trasformazione chimica in sostanze meno pericolose.

Diossine

In passato il contenimento delle emissioni era essenzialmente esercitato sulle emissioni gassose; più recentemente l'attenzione è stata rivolta anche al controllo del rilascio di diossine nelle acque e sui suoli.

Prevenzione

Per quanto riguarda il contenimento delle emissioni di diossine prodotte nei processi industriali (in particolare in quelli chimici), l'intervento più efficace consiste nel modificare gli stadi del processo che comportano reazioni di clorurazione, sia sostituendo reagenti/intermedi clorurati con composti alternativi (per es., fosgene con dimetilcarbonato ottenuto per ossicarbonilazione del metanolo) sia adottando, nei casi in cui l'uso di composti a base di cloro fosse inevitabile, condizioni di processo tali da limitarne l'impatto ambientale (per es., impiegando, nella produzione di cloruro di vinile monomero, ossigeno puro invece che aria). Oltre al contenimento a monte della formazione di diossine tramite innovazione/modifica di processo, si può anche intervenire efficacemente a valle del processo produttivo tramite una depurazione spinta dei reflui prodotti, con abbattimenti delle diossine presenti fino al 99% (utilizzando, da soli o in combinazione, vari processi e operazioni . adsorbimento, estrazione liquido/liquido, dealogenazione riduttiva, ecc.).
Per quanto riguarda il controllo delle diossine prodotte nei processi termici, gli interventi consistono essenzialmente in . selezione accurata dei vari componenti della miscela alimentata al processo di combustione, adozione delle condizioni di combustione (temperatura, tempo, concentrazione di ossigeno, turbolenza) e di raffreddamento dei gas prodotti più cautelative in termini di possibilità di formazione di diossine, trattamento ad hoc dei gas di combustione (per es., iniezione di carboni attivi, sistema wet-dry con spraying di goccioline di una sospensione di calcare), stabilizzazione delle ceneri volanti dove si concentra anche il 90 % delle diossine.
In particolare l'esperienza degli ultimi anni, nel contenimento delle emissioni gassose, ha dimostrato che negli inceneritori di rifiuti ha particolare importanza sia la scelta delle condizioni di processo, quali ad esempio l'omogeneità della combustione, sia la

conduzione d'impianto, ad esempio limitando il numero di fermate e di avviamenti.

Filtrazione

Nelle correnti liquide le diossine tendono ad aderire alla frazione solida presente e dunque un trattamento di filtrazione spinta, tipico stadio di pretrattamento, consente indubbiamente un primo abbattimento rilevante dell'inquinante. In particolare un trattamento di chiariflocculazione ben effettuato si può ritenere che sia in grado di abbattere i solidi sospesi fino a qualche ppm, con presumibili abbattimenti dei microinquinanti organo clorurati adesi intorno al 95%. La successiva fase di filtrazione spinta (abbattimento fino a 1μm) può portare presumibilmente i solidi sospesi intorno al ppm e ridurre ulteriormente le concentrazioni di microinquinanti (97-98%).

Adsorbimento su carboni attivi

L'uso successivo di meccanismi di adsorbimento, su batterie di carboni attivi può consentire un'ulteriore polishing dell'effluente fino a concentrazioni estremamente ridotte. Esistono oggi diversi sistemi industriali disponibili per i trattamenti con carboni attivi adsorbenti e si può ritenere che sia possibile arrivare, con questi sistemi, a concentrazioni inferiori al pg/l.

Tecniche innovative

Rimozioni anche elevate di diossine da correnti liquide sono state ottenute con metodi basati sull'uso di un ossidante molto energico, l'ossido di rutenio (RuO_4), disciolto in tetracloruro di carbonio. Promettente appare anche l'uso di tecniche di fotolisi sia in soluzione sia in sospensioni acquose di semiconduttori (biossido di titanio) sia su supporto solido (gel di silice octadecilsilicato impaccato in una colonna di quarzo). Trattasi, peraltro, di tecniche ancora in fase di ricerca e sviluppo.
Tra le più recenti tecniche innovative di abbattimento delle diossine in aria è da segnalare anche la termodistruzione catalitica che opera a temperature molto minori rispetto agli inceneritori tradizionali (500 °C rispetto a 1200 °C) e che utilizza come catalizzatori metalli nobili supportati su ossidi metallici.

In conclusione le attuali tecnologie consentono di ottenere concentrazioni negli effluenti trattati intorno ai 50 pg/l, TEQ, mentre ulteriori affinazioni nella depurazione consentono oggi di scendere anche sotto il picogrammo TEQ per litro di effluente.

Trattamento	Conc. Iniziale mg/l	Conc. Finale mg/l	% rimozione
Filtrazione			97 – 98%
Adsorbimento su carboni attivi		< 1 pg/l	
Tecniche innovative		0.5 – 50 pg/l	

Policlorobifenili

Nella corretta gestione industriale, il problema dei PCB è, essenzialmente, il controllo di tutte le potenziali sorgenti associate a componenti in servizio che li contengono (trasformatori, condensatori). I PCB devono essere rimossi per il successivo smaltimento in sicurezza.
Attualmente lo smaltimento dei PCB è basato essenzialmente sullo stoccaggio (che comunque non può essere protratto per un tempo illimitato senza perdite e contaminazioni) e sull'incenerimento.
Dal punto di vista ambientale più generale il problema critico dei PCB pare essere quello della rimozione dell'inquinante da suoli che ne risultano contaminati.
Per quanto attiene più specificatamente ai trattamenti di acque industriali inquinate contenenti PCB non esiste una letteratura ed un'esperienza ampia se non limitatamente agli impianti di smaltimento di tali composti. In alcuni casi è stata riportata la presenza di PCB nelle acque di lavaggio usate nel trattamento fumi in uscita dagli inceneritori.

Trattamenti convenzionali

È presumibile che gli stessi processi di trattamento già illustrati per le diossine (chiariflocculazione, filtrazione spinta, adsorbimento su carboni attivi), abbiano un effetto rilevante anche sull'abbattimento di PCB.
Utilizzata come processo terziario, la coagulazione con calce ha dimostrato una buona efficienza nella rimozione dei composti alogenati dalle acque di trattamento secondario.
Per i PCB, ad esempio, si è osservata una riduzione della concentrazione da una media di 4.8 μg/l nell'effluente secondario a 1.3 μg/l dopo chiarificazione con calce e 0.3 μg/l dopo filtrazione.
L'aggiunta di un trattamento con carboni attivi dovrebbe garantire l'abbattimento quasi completo dei PCB.
È da ritenere, dunque, che per i trattamenti industriali non ci sia motivo di trovare PCB nei reflui liquidi.

Trattamenti innovativi

Un processo chimico, in corso di sperimentazione, consiste in un trattamento di dealogenazione con un agente riducente (sodio borano, $NaBH_4$) in presenza di un catalizzatore a trasferimento di fase (per es. titanocene dicloruro in un solvente etereo o polietilenglicole in soluzione acquosa di KOH). E' in corso una intensa attività di ricerca anche su processi di idrodealogenazione di PCB (e di altri composti aromatici clorurati) con idrogeno a pressione atmosferica catalizzati da metalli (Pd/C, Pt/C, nickel-Raney) in sistemi a due fasi (soluzione acquosa di KOH e solvente organico) in presenza di un agente di trasferimento di fase (per es. metiltricaprilammonio cloruro).

Promettenti, ma ancora in fase di ricerca esplorativa, appaiono i processi di biodegradazione dei PCB basati sull'applicazione sequenziale di condizioni

anaerobiche/aerobiche o su un pretrattamento chimico con reattivo di Fenton.

Trattamento	Conc. Iniziale mg/l	Conc. Finale mg/l	% rimozione
Coagulazione con calce	0.0048	0.0013	72.9
Filtrazione	0.0013	0.0003	76.9
Carboni attivi	0.0003	ca. "0 "	ca. "100"

Pesticidi organoclorurati

Il principale "intervento di processo" è la formulazione di nuovi tipi di pesticidi più facilmente biodegradabili e tali da non lasciare residui pericolosi sui terreni.
Per quanto concerne la depurazione di acque inquinate, i trattamenti convenzionali (coagulazione, chiariflocculazione, clorazione, ecc.) risultano i seguenti.

Trattamenti biologici

Uno studio effettuato negli USA ha mostrato come il trattamento biologico dei pesticidi organoclorurati, al contario di quelli organo fosforici sia particolarmente difficoltoso. Appare invece più efficiente la rimozione biologica anaerobica. Lindane e DDT hanno mostrato una tendenza a rapida decomposizione, mentre eptacloro e endrin hanno mostrato una tendenza alla formazione di intermedi, anch'essi rimuovibili. Il dieldrin ha mostrato una notevole resistenza anche in condizioni anaerobiche.
Nel caso del lindane l'efficienza ha raggiunto il 95% dopo circa 27 ore di incubazione, dunque su tempi molto lunghi.

Flocculazione chimica e filtrazione

Considerato il fatto che in molti casi i pesticidi si trovano nelle correnti liquide derivanti dal run-off di terreni agrari e non derivano da correnti canalizzate e trattate, è sempre stata posta molta attenzione all'efficacia dei trattamenti convenzionali negli impianti di depurazione delle acque civili, in particolare dei trattamenti di flocculazione e filtrazione. La tabella seguente mostra il risultato di alcune prove, riportando l'efficienza di rimozione per alcuni tipici pesticidi organoclorurati.

Pesticida (10 ppb in ingresso)	Rimozione %
Endrin	35
Dieldrin	55
DDT	98

Si vede che per alcuni analiti il processo di coagulazione e filtrazione è stato quasi inefficace. Per tali elementi si è tentato spesso l'uso di forti ossidanti.

Ossidazione chimica

Lindane e endrin non sono stati rimossi sia con l'uso di cloro che di permanganato di potassio a concentrazioni di ossidante oscillanti tra 50 e 60 mg/l, per tempi di permanenza intorno alle 48 ore ed a varie condizioni di pH. L'eptacloro viene rimosso dal permanganato di potassio fino all'88 % e lo stesso eptacloro, come il DDT, è parzialmente rimosso con l'uso di cloro. Quest'ultimo è in grado di ossidare quasi completamente l'aldrin, come il permanganato di potassio.

Adsorbimento su carboni attivi

Allo stato attuale delle conoscenze la migliore tecnologia disponibile è rappresentata dall'adsorbimento su letti fissi di carbone attivo granulare. Così, un composto modello, rappresentativo della famiglia dei pesticidi organoclorurati, presente in concentrazioni fino a 100 µg/l può essere rimosso fino a tenori residui nei reflui trattati dell'ordine di 1 µg/l. Risultati interessanti si ottengono anche con l'impiego di carboni attivi in polvere, da soli o associati con i filtri a carbone attivo granulare.

E' in corso un'intensa attività di ricerca sui meccanismi di trasformazione di questi composti tramite processi avanzati (biodegradazione, ossidazione chimica con radicali OH altamente reattivi, ossidazione fotocatalitica con TiO_2, ecc.), al fine di mettere a punto nuovi trattamenti caratterizzati da rimozioni più spinte. In particolare, molti pesticidi organoclorurati possono essere degradati da consorzi microbici metanogeni o denitrificanti. Talvolta, però, si formano metaboliti intermedi refrattari a ulteriore degradazione.
Per quanto riguarda, dunque, *il contenimento delle emissioni in acqua* il quadro tecnologico attuale suggerisce, come concentrazione limite riferita alla sommatoria di tutti i pesticidi organoclorurati presenti negli effluenti, valori nell'ordine di 10 µg/l. Ulteriori trattamenti di affinamento possono portare le concentrazioni di pesticidi organoclorurati fino a 1µg/l.

Tributilstagno

La tendenza attuale è di sostituire i derivati di stagno con agenti antifouling marini a base di copolimeri contenenti soltanto rame (che presenta moderata tossicità verso i pesci e tossicità molto scarsa verso i mammiferi); sono allo studio anche nuovi tipi di biocidi organici privi di metalli. Sebbene ci siano disponibili trattamenti depurativi di reflui contenenti stagno (il principale processo oggi adottato è lo scambio ionico con scambiatori cationici funzionanti in ciclo idrogeno), si ritiene che la soluzione raccomandabile sia la sostituzione del tributilstagno con le alternative oggi disponibili e l'adozione di procedure di confinamento delle sostanze contenenti tributilstagno tuttora

circolanti.

Idrocarburi policiclici aromatici

A causa del loro comportamento lipofilo e della loro scarsa solubilità in acqua, gli IPA si trovano spesso dissolti nella fase dispersa di emulsioni olio-acqua o in materiali organici idrofobici.

Trattamenti biologici

I metodi principali di allontanamento degli IPA da ambienti contaminati si basano essenzialmente sulla degradazione microbiologica, anche se studi recenti hanno affiancato a queste tecnologie altre come la volatilizzazione, la fotodegradazione e la lisciviazione. Studi intensivi dei metabolismi microbici degli IPA hanno dimostrato che molte specie di batteri e funghi sono capaci di ossidare diversi IPA, mentre si conosce ancora poco in merito a microrganismi capaci di utilizzare gli IPA come unica fonte di carbonio ed energia.
Si ritiene comunque che il fenomeno del co-metabolismo, ben conosciuto e documentato nel caso degli idrocarburi, potrebbe fornire velocità più elevate per la degradazione degli IPA. In particolare sono stati eseguiti studi su batteri in grado di utilizzare il fenolo come unica fonte di carbonio e energia per degradare co-metabolicamente gli IPA in condizioni aerobiche. Si è utilizzato un reattore discontinuo sequenziale (Sequencing Batch Reactor, SBR), per evitare che la copresenza di naftalene e fenolo conducesse ad una inibizione dell'ossidazione fenolica e ad un rallentamento della degradazione del naftalene.

I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

Fenolo in ingresso mg/l	Fenolo in uscita mg/l	Naftalene in ingresso mg/l	Naftalene in uscita mg/l	Efficienza di rimozione (%)
125	0	3.2	0.2	93
140	0	2.8	0	99

Ossidazione chimica

Per gli IPA con più di quattro anelli condensati non si osserva una completa degradazione biologica e si rende necessario un pre-trattamento chimico prima della bio-degradazione. Recenti studi hanno indicato l'ozonizzazione continua seguita da trattamento biologico come una via per aumentare la resa di trasformazione. La motivazione più plausibile a questo meccanismo è che l'introduzione di gruppi –OH

sugli anelli aumenti la biodegradabilità dei composti.
Allo stato attuale, la maggior parte degli studi e delle applicazioni pratiche dei metodi di ossidazione chimica riguarda l'utilizzo di ozono e di sistemi abbinati ozono/UV
L'ozono (O_3) è un ossidante molto potente e reagisce con la maggioranza dei gruppi funzionali organici; inoltre, non impartisce odori alle acque di scarico e, in genere, non produce composti più tossici e refrattari di quelli da rimuovere. Può quindi essere utilizzato come pretrattamento ossidante prima di altri trattamenti, per esempio quelli biologici, perché i prodotti dell'ozonizzazione sono di solito più biodegradabili dei loro precursori.
La scala di reattività dei composti organici con l'ozono, dovuta al meccanismo di attacco elettrofilo da parte della molecola di O_3 è la seguente:

1. olefine
2. fenantrene
3. naftalene
4. antracene
5. benzeni sostituiti
6. benzeni
7. alifatici saturi sostituiti
8. alifatici insaturi sostituiti/ trialometani

L'ozonizzazione può essere utilizzata come metodo per l'allontanamento degli IPA dalle acque; purtroppo, se sono presenti particelle solide sospese, gli IPA vengono adsorbiti da esse e non sono più disponibili in soluzione per l'attacco dell'ozono.
La percentuale di rimozione per alcuni composti può raggiungere il 100%, come si vede dalla seguente tabella:

Composto	Efficienza di rimozione (%)
Pirene	100
1,2-benzantracene	100
3,4-benzopirene	100
3,4-benzofluorantene	61
11,12-benzofluorantene	62

In conclusione, la migliore tecnologia per l'abbattimento degli IPA, a valle della filtrazione spinta del particolato presente in acqua, è il trattamento biologico, in regime di cometabolismo che consente di ottenere concentrazioni nell'effluente intemo ad una decina di μg/l , eventualmente preceduto da un'ossidazione mediante ozono/UV nel qual caso si possono attendere concentrazioni intomo al microgrammo di IPA per litro di effluente.

Arsenico

I principali metodi di trattamento per la rimozione dell'arsenico dalle acque includono: la precipitazione (con solfuro, con calce, con sali di alluminio o ferro), l'adsorbimento, lo scambio ionico.
La tabella sotto riportata mostra le efficienze di rimozione ottenute con i diversi processi di trattamento.

Trattamento	Conc. iniziale mg/l	Conc. finale mg /l	% Rimozione
Precipitazione con solfuro di sodio	132,0	26,4	80
Filtrazione attraverso un letto di solfuro di ferro	0,8	0,05	94
Precipitazione con calce	0,5	0,03	95
Coprecipitazione con alluminio	0,35 430	0,003-0,005 0,023	85-92 99+
Coprecipitazione con solfato ferrico	0,31-0,35 25	0,003-0,006 5	98-99 80
Coprecipitazione con cloruro ferrico	3,0 0,58-0,90	0,005 0,0-0,13	98 81-100
Coprecipitazione con sali ferrici	362,0	15-20	94-96
Adsorbimento su carboni attivi	0,5	0,3	40
Scambio ionico	2,3 68	0,52 0,0-12.2	77 100-82

Con riferimento ai singoli processi di trattamento si osserva quanto segue

- *Precipitazione.* Il trattamento con solfuro di sodio avviene a pH 7, con un rapporto ionico S^{-2}/As di 0,5. Il trattamento con calce avviene a pH 12, con un rapporto ionico Ca^{+2}/As di 9,8. Il trattamento con Na(OH) avviene a pH 10, con un rapporto ionico Na^{+}/As di 3,8. Il trattamento con alum avviene a pH 7-8, con un rapporto ionico Al^{+3}/As di 4. Il trattamento con solfato ferrico avviene a pH 8, con un rapporto ionico Fe^{+3}/As di 1,5. Il trattamento con cloruro ferrico avviene a pH 8-9, con un rapporto ionico Fe^{+3}/As di 4. Nel trattamento con solfuro di sodio e con i sali di alluminio e ferro gli ioni arsenito non vengono precipitati . tuttavia un trattamento ossidativo con cloro effettuato prima dell'addizione del coagulante consente di ottenere per gli ioni arsenito le stesse rimozioni ottenute per gli ioni arseniato. In ogni trattamento di precipitazione è necessario prevedere gli stadi di chiariflocculazione e di filtrazione dopo l'aggiunta del coagulante.
- *Adsorbimento su carboni attivi.* Il trattamento è scarsamente efficace. Sembra essere molto efficace l'adsorbimento sia degli arseniati che degli arseniti su carbonato basico di ittrio.
- *Scambio ionico.* L'utilizzazione di resine scambiatrici anioniche sia deboli che forti consente di ottenere elevate efficienze di rimozione degli ioni sia arseniato che

arsenito. Resine a basicità intermedia sono meno efficaci delle resine deboli (impiegate anche a pH inferiori a 3) e forti (impiegate anche a pH di 13).

Le migliori tecniche depurative disponibili sono rappresentate dai processi di coprecipitazione con sali ferrici o di alluminio, preceduti da trattamento ossidativo degli eventuali ioni arsenito presenti e seguiti da chiariflocculazione e filtrazione dopo aggiunta del coagulante, e consentono di ottenere nell'effluente trattato concentrazioni residue che possono scendere fino a valori di circa 10 μg As/l. L'applicazione di uno stadio finale di affinazione basato sull'impiego di resine scambiatrici anioniche può ulteriormente ridurre, di almeno un ordine di grandezza, la concentrazione residua di arsenico.

Cadmio

Il principale metodo di trattamento per la rimozione del cadmio dalle acque è la precipitazione chimica (con calce e/o con solfuro). La tabella sotto riportata mostra le efficienze di rimozione ottenibili.

Trattamento	Conc. iniziale mg/l	Conc. finale mg/l	% rimozione	pH
Precipitazione con calce e filtrazione	0,34	0,033	90,3	10,0
"	1,40	0,066	95,3	10,0
"	58,0	0.923	98,4	10,0
Precipitazione con calce e con solfuro, con filtrazione finale	15,0	0,002	99+	8,5
"	58,0	<0,010	99+	10,0
"	440-1.000	0,008	99+	6,5

La precipitazione chimica del cadmio richiede preliminarmente la rimozione degli ioni cianuro; anche i complessi con ammoniaca e altri agenti chelanti interferiscono con la precipitazione e devono essere ossidati per ottenere ioni cadmio liberi. La rimozione del cadmio è più elevata in presenza di significative concentrazioni di ioni ferrici e di alluminio a causa dei concomitanti processi di coprecipitazione. In ogni caso, l'aggiunta dell'agente precipitante deve essere seguita da chiariflocculazione e da filtrazione.
La precipitazione del cadmio come idrossido richiede valori di pH di 10 o superiori. Esistono numerose evidenze sperimentali che la precipitazione del cadmio può essere agevolata dall'aggiunta di carbonato : non solo il carbonato di cadmio è più insolubile dell'idrossido, ma la natura cristallina del precipitato ne migliora le caratteristiche di sedimentabilità e disidratabilità; inoltre, il trattamento di precipitazione con calce in presenza di carbonato è efficace anche a pH vicino alla neutralità. Il trattamento di precipitazione con solfuro di sodio, a fronte dei costi più elevati e degli inconvenienti connessi alla presenza di solfuro residuo nell'effluente trattato, consente di raggiungere

concentrazioni residue di cadmio di qualche µg/l. Concentrazioni di cadmio anche inferiori possono essere ottenute tramite la combinazione di vari trattamenti : per es., l'impianto pilota dell' Orange County Sanitation District (dotato di precipitazione chimica con calce, sedimentazione, stripping dell'ammoniaca, ricarbonatazione, filtrazione, adsorbimento su carboni attivi, clorazione) tratta l'effluente secondario di un impianto di depurazione e consente di ottenere le concentrazioni residue di cadmio sotto specificate :

Concentrazioni di Cd nell'influente mg/l	Concentrazioni di Cd nell'effluente mg/l
0,011	0,004
0,015	0,003
0,130	0,002
0,022	0,002
0,020	0,000

Sono stati applicati con successo anche processi di recupero del cadmio dagli scarichi inquinanti basati essenzialmente sullo scambio ionico, sul bioadsorbimento e su processi elettrolitici. Lo scambio ionico può essere adottato anche come processo di affinazione per stabilizzare a valori molto bassi il tenore residuo di cadmio.
Le migliori tecniche depurative disponibili sono rappresentate dal processo di precipitazione chimica (con calce e/o con solfuro), seguito da chiariflocculazione, filtrazione ed eventuale stadio di finissaggio (con resine scambiatrici o con carboni attivi). Tali tecniche consentono di ottenere nell'effluente trattato concentrazioni residue di cadmio di qualche microgrammo per litro prima del finissaggio ed anche inferiori a 1 µg/l a valle dei carboni attivi.

Mercurio

I principali metodi di trattamento per la rimozione del mercurio includono: la precipitazione, lo scambio ionico, l'adsorbimento con carboni attivi.
Con riferimento ai singoli processi di trattamento si osserva quanto segue :

- *Precipitazione.* La tecnica di precipitazione a pH elevato, usualmente adottata per i metalli, non è efficace per il mercurio il cui ossido presenta elevata solubilità in un campo di pH compreso fra 3,5 e 11,5. L'aggiunta di solfuro di sodio, invece, risulta molto efficace in quanto dà luogo a solfuro di mercurio che è molto insolubile. Il pH ottimale per la precipitazione con solfuro è intorno alla neutralità. La precipitazione deve essere combinata con una efficace separazione liquido/solido, di solito ottenuta per filtrazione, talvolta preceduta da chiariflocculazione con sali ferrici così da aumentare l'efficacia della separazione tramite l'aggregazione del solfuro mercurico colloidale e dell'eventuale mercurio metallico presente. Il trattamento consente di

ottenere percentuali di rimozione del mercurio intorno al 97 % : partendo da concentrazioni iniziali di 0,3-6,0 mg Hg/l si hanno nell'effluente trattato concentrazioni residue di mercurio comprese nell'intervallo di 0,010-0,125 mg/l, in corrispondenza a pH di 5,1-8,2. Il principale inconveniente della precipitazione con solfuro è connesso con il dosaggio del reagente che, se aggiunto in forte eccesso, provoca la formazione di complessi mercurio-solfuro solubili, oltre a dar luogo a problemi di tossicità del solfuro residuo nell'effluente. Per far fronte a questo inconveniente è stato messo a punto un metodo di precipitazione (*Processo Sulfex*) che utilizza, al posto del solfuro di sodio, solfuro ferroso relativamente insolubile : si evita in tal modo che l'eccesso di solfuro resti in soluzione. Un metodo alternativo all'uso del solfuro è basato sulla precipitazione del mercurio con tiourea in ambiente alcalino (*Processo Montecatini*): si ottengono nell'effluente concentrazioni residue di mercurio comprese fra 0,001 e 0,010 mg/l. Un problema comune a tutti i metodi di precipitazione del mercurio è legato al destino finale dei fanghi separati che devono essere smaltiti in condizioni di sicurezza ambientale o avviati a trattamenti per il recupero del mercurio.

Scambio ionico. La maggior parte dei trattamenti si basa sull'aggiunta preliminare di cloro o ipoclorito con trasformazione del mercurio in complessi cloro mercurici carichi negativamente che vengono poi rimossi tramite passaggio attraverso due letti in serie di resine anioniche altamente selettive, di cui la prima facilmente rigenerabile e la seconda a perdere. Il trattamento viene effettuato a pH neutro o leggermente acido e, partendo da concentrazioni iniziali di 3-10 mg Hg/l, consente di ottenere nell'effluente trattato concentrazioni residue di mercurio di 0,001-0,005 mg/l. Lo scambio ionico può essere adottato anche come stadio di *polishing* dopo un trattamento di precipitazione del mercurio.

- *Adsorbimento con carboni attivi.* La rimozione del mercurio per adsorbimento con carboni attivi è particolarmente efficace nei confronti del mercurio organo-complesso. Partendo da concentrazioni iniziali di 0.012-0,046 mg Hg/l si possono ottenere nei reflui trattati concentrazioni residue anche inferiori a 0,0005 mg/l. Per quanto riguarda la rimozione di mercurio ionico inorganico, l'effetto adsorbitivo può essere fortemente esaltato se il carbone attivo viene preventivamente trattato (per es., per immersione in solfuro di carbonio e successivo essiccamento prima del processo di adsorbimento); al riguardo sono state ottenute rimozioni fino a tenori residui di mercurio anche inferiori a 0,0002 mg/l (per effetto delle reazioni fra solfuro di carbonio e carbone attivo che danno luogo alla formazione di gruppi chelanti quali xantati, ditiocarbossilati, ditiocarbammati).
- *Altri processi.* Il mercurio ionico inorganico può essere facilmente convertito nella forma metallica per riduzione (con alluminio, zinco, idrazina, cloruro stannoso, sodio boroidruro) e poi separato (in genere per filtrazione). Tuttavia il metodo basato sulla riduzione non consente di raggiungere concentrazioni residue nell'effluente trattato inferiori a 0,1 mg Hg/l. Sono allo studio numerosi altri processi (estrazione con ammine ad alto peso molecolare, riduzione con leghe a base di silicio, precipitazione con xantato di amido solubile e polielettrolita cationico, ecc.).

La migliore tecnica depurativa disponibile è rappresentata dal processo di precipitazione con solfuro o con tiourea che consente di ottenere nel refluo trattato concentrazioni residue di qualche µg/l. L'applicazione di uno stadio finale di polishing basato sull'impiego di resine scambiatrici o, ancora più efficacemente, da carboni attivi pretrattati con solfuro di carbonio può ulteriormente ridurre la concentrazione residua di mercurio a valori compresi fra 0,2 e 1 µg/l, a seconda della severità del trattamento.

Cianuri

Il principale metodo per la rimozione dei cianuri dalle acque è la clorurazione alcalina.
Il processo utilizza cloro e alcali (calce, idrossido di sodio) o direttamente una soluzione di ipoclorito di sodio. L'ossidazione di cianuro a cianato (CNO^-) avviene completamente a pH >10, in 0,5-2 ore, sotto agitazione (per evitare la precipitazione di cianuri solidi), in condizioni di eccesso di cloro (per evitare la liberazione di cloruro di cianogeno gassoso). La successiva trasformazione dei cianati in anidride carbonica e azoto avviene più lentamente e richiede alcune ore per essere completata; tuttavia, se il pH viene abbassato a valori compresi nell'intervallo 8-8,5, si può ottenere la completa ossidazione dei cianati in un'ora.
La clorurazione alcalina dei cianuri, quando condotta in condizioni ottimali, consente di ottenere un effluente trattato con una concentrazione residua di cianuri e cianati pari a zero, anche partendo da reflui contenenti alcune centinaia di mg/l di cianuri.
Quando nei reflui da trattare è contenuto ferro in forma solubile, l'efficacia della clorurazione alcalina è fortemente limitata dalla presenza di ferri- e ferro-cianuri estremamente stabili. Anche la presenza di Ni, Au, Cu e Ag, le cui costanti di complessazione con il cianuro sono molto elevate, può dar luogo ad analoghe difficoltà. In questi casi la clorurazione alcalina deve essere condotta a pH superiori a 10 e a temperature di 70-90 °C.
Per reflui con concentrazioni di cianuri molto elevate è preferibile che la clorurazione alcalina sia preceduta da un pretrattamento di decomposizione elettrolitica (fino a tenori residui di cianuri di qualche centinaio di mg/l).
In alternativa alla clorurazione alcalina può essere impiegata con successo anche l'ozonizzazione, anche se ancora non è molto diffusa. L'ossidazione del cianuro a cianato è molto rapida (10-15 min) a pH 9-12, ed è praticamente istantanea in presenza di tracce di rame che agisce come catalizzatore. La successiva ossidazione del cianato è molto più lenta e, oltre alla presenza di catalizzatori (ferro, rame o manganese), può richiedere temperature elevate o luce ultravioletta.
Infine, è in fase di studio la possibilità di rimuovere i cianuri per via biologica : al riguardo è stato sperimentato con successo un reattore discontinuo sequenziale a biofilm (*Sequencing Batch Biofilm Bioreactor*).

La migliore tecnica disponibile è rappresentata dalla clorurazione alcalina (o, in alternativa, dalla ossidazione con ozono), eventualmente preceduta da decomposizione elettrolitica nel caso di reflui con concentrazioni di cianuri molto elevate. E' possibile in tal modo ridurre quasi completamente la concentrazione residua di cianuri nell'effluente trattato.

Piombo

I principali metodi di trattamento per la rimozione del piombo dalle acque sono la precipitazione (con soda, calce, carbonato sodico, fosfato), lo scambio ionico e l'adsorbimento con carboni attivi. La tabella seguente mostra le efficienze di rimozione ottenute.

Trattamento	Conc. Iniziale mg /l	Conc. Finale mg /l	% rimozione	pH
Calce e sedimentazione	11,7	0,27	97,7	8,3
"	1,20	0,15	87,5	8,2
"	0,91	0,19	79,1	7,1
Calce, sedimentazione e filtrazione	5,0	0,019	99,6	11,5
Calce, solfato ferrico, sedimentazione e filtrazione	5,0	0,029	99,4	10,0
Carbonato di sodio e filtrazione	10,2-70,0	0,2-3,6	82-99+	6,4-8,7
Fosfato di sodio e filtrazione	3,0-5,0	0,2-0,6	83-93	7,2-7,5
Solfato ferroso e sedimentazione	45,0	1,7	96,2	10,4-10,8
Scambio ionico	126,7-144,8	0,020-0,053	99,9+	
"	0,1	0,01	90	5,0-5,2
"	0,055	0,0015	97,3	

Con riferimento ai singoli processi di trattamento si osserva quanto segue :

- *Precipitazione.* La letteratura tecnica riporta dati contrastanti sul pH ottimale di precipitazione dell'idrossido di piombo; i dati di solubilità teorica del $Pb(OH)_2$ indicano che la massima precipitazione avviene a pH di 9,2-9,5; in molti casi i dati sperimentali mostrano che il pH ottimale è intorno a 10; l'efficienza di rimozione del piombo aumenta se la precipitazione dell'idrossido è accompagnata da coprecipitazione con Fe(III) che presenta elevate proprietà di adsorbimento. L'intervallo ottimale di pH per la precipitazione del carbonato di piombo è 7,5-9,0 : il precipitato ottenuto è più cristallino rispetto al precipitato di idrossido di piombo, con conseguenti migliori proprietà di sedimentabilità e disidratabilità; inoltre il carbonato di piombo è più insolubile del corrispondente idrossido. Il pH ottimale per la precipitazione del fosfato di piombo è intorno alla neutralità : operando in forte eccesso di fosfato si possono ottenere anche concentrazione residue di piombo solubile di circa 0,1 mg/l, ma esiste come controindicazione la presenza di alte concentrazioni di fosfati nell'effluente. Anche la dolomite ($CaCO_3$ - $MgCO_3$) è stata usata come precipitante del piombo in filtri contenenti letti di dolomite calcinata : il

piombo precipita come carbonato e il filtro viene rigenerato in controcorrente con acqua per rimuovere il precipitato formatosi.

- *Scambio ionico.* I composti organici del piombo provenienti dall'industria petrolchimica possono essere efficacemente rimossi utilizzando resine cationiche forti. Le concentrazioni residue di piombo possono anche essere intorno a 1 µg/l; la rigenerazione viene effettuata con soda : l'eluato è sottoposto a ossidazione con cloro (a 95 °C per 45 min) per trasformare il piombo organico in inorganico che viene poi rimosso per precipitazione.
- *Adsorbimento con carboni attivi.* Prove condotte dall'EPA con calce e carboni attivi hanno mostrato che partendo da concentrazioni iniziali di 5 mg Pb/l è possibile ottenere un contenuto residuo di piombo dell'ordine di 0,03 mg/l.

La migliore tecnica disponibile è rappresentata dal processo di precipitazione con calce in presenza di carbonato e di Fe(III), seguito da chiariflocculazione e filtrazione. Questa tecnica consente di ottenere, in condizioni ottimizzate, concentrazioni residue di piombo di qualche diecina di µg/l. Uno stadio finale di polishing con resine scambiatrici e carboni attivi può ridurre la concentrazione residua a un valore minimo compreso fra 1 e 10 µg/l, a seconda della severità del trattamento.

Bibliografia

Gervasini, G.C.Vezzoli e V.Ragaini, *La Chimica e l'Industria,* **80**, 4, 477-483 (1998).

R. Miglio, L. Pistone, R. Catani e M. Bodini, *La Chimica e L'Industria,* **80**, 4, 341-345 (1998).

H.M. Freeman, *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal,* Mc-Graw-Hill (1997)

G. Viviano e R. Pistone, *Ingegneria Sanitaria-Ambientale,* 10-17 (nov.- dic. 1992).

A.I. Carbone e M. Zagaroli, *Ingegneria Sanitaria,* 6-19 (gen.-feb. 1990)

M. Selva e P. Tundo, *Intl. Conf. on "Green chemistry : challenging perspectives",* Venice, sept.28- oct.1, 1997.

V.I. Simagina, I.V. Stoyanova, V.A. Yakovlev e V.A. Likholobov, *Intl. Conf. on "Green chemistry : challenging perspectives",* Venice, sept. 28- oct.1, 1997

J.A. Ulman, *Chemistry today,* 21-24 (may 1997).

Proctor and Redferm Limited, *J. Environ. Chem. Technol.,* 1, 3-11 (1995).

P.J. Novak, S.J. Christ e G.F. Parkin, *Water Research,* **31**, 12, 3107-3115 (1997)

M. Pirbazari e R.J. Miltner, *J. of Environmental Engineering,* **117**, 1, 80-100 (1991).

Baccante, R. Quaresima, R. Volpe, A. Tapparo e B. Corain, *La Chimica e L'industria,* 79, 1233-1237 (1997).

M. Sharma, E. McBean, N. Thomson e J. Marsalek, *J. of Environmental Engineering,* 120, 5, 1248-1265 (1994).

Nocentini, D. Tamburini, G. Pasquali, *Ingegneria Ambientale,* 24, 9, 475-481 (1995).

D.M.White e W.Schnabel : " Treatment of cyanide waste in a sequencing batch biofilm bioreactor " Water Research, 32, 1, 254-257, 1998.

D.G.Argo e G.L.Culp : " Heavy metals removal in wastewater treatment processes . Part.2 – pilot plant operation", Water & Sewage Works, !28-132, Sept. 1972.

J.W.Patterson " Industrial Wastewater Treatment Technology " Butterworths, 2nd Ed., 1985.

Consiglio Nazionale delle Ricerche . " I metalli nelle acque : origine, distribuzione, metodi di rimozione " Quaderno dell'Istituto di Ricerca sulle Acque n. 71, 1986.

T.J.Butter et al. " The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale " Water Research, 32, 2, 400-406, 1998.

S.A.Wasay, Md.J.Haron, A.Uchiumi e S.Tokunaga : "Removal of arsenite and arsenate ions from aqueous solution by basic yttrium carbonate" Wat. Res.,30, 5, 1143-1148,1996.

J.G.Hering et al. " Arsenic removal from drinking water during coagulation " Journal of Environmental Engineering, 123, 8, 800-807, 1997.

J.M.Cohen : " Trace metal removal by wastewater treatment ". EPA Technology Transfer, Jan. 1977.

G.Macchi et al. : " Rimozione di piombo dalle acque di scarico dell'industria delle batterie mediante precipitazione " Ingegneria Ambientale, 25, 9, 480-484, 1996.

M.J.Humenick e J.L.Schnoor " Improving mercury (II) removal by activated carbon ". Journal of the Environmental Engineering Division, 100, EE6, 1249-1262, 1974.

A.Bianchi e N.Palmese : " Abbattimento del mercurio nelle acque di scarico industriali mediante solfuro di sodio ". La Chimica e L'Industria, 64, 2, 71- 73, 1982.

V.Gomez-Serrano, A.Macias-Garcia, A.Espinosa-Mansilla e C.Valenzuela-Calahorro : "Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon" Wat.Res., 32, 1, 1-4, 1998.

Bossen, I., and R. Bartha (1984) The fate of petroleum in soil ecosystems, *in* Petroleum Microbiology (Atlas, RM. (ed.)), pp *435-489* Macmillan Publishing Co , New York.

Lee, T., Chang, S, Hyman, M and Williamson K.J. Degradation of polyaromatic hydrocarbons (PAH) using phenol utilizing bacteria *in* Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse, Milano 14-16 september 1998

Kornmuller, A., and Wiesemann U., Contiuous ozonation of Polycyclic aromatic hydrocarbons dissolved in oil droplets of oil/water-emulsions *in* Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse, Milano 14-16 september 1998

Kornmuller, A., and Wiesemann U., Contiuous ozonation of Polycyclic aromatic hydrocarbons dissolved in oil droplets of oil/water-emulsions *in* Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse, Milano 14-16 september 1998

A.Gervasini, G.C.Vezzoli e V.Ragaini, La Chimica e L'Industria, 81, 1, 75-82, 1999

D. H. Liu, B. G. Liptak, Environmental Engineers' Handbook, second edition1996

Reinhard, M. *et al..*, "Trace organic removal by advanced waste treatment" *J. Environ. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, 105, 675 (1979)

Valutazioni sulle metodiche analitiche di controllo degli inquinanti nei reflui liquidi

La tabella seguente presenta i limiti di rilevabilità per le sostanze regolate dal punto 6 del Decreto del 23 aprile 1998 e dal comma 1 dell'art. 3 del Decreto del 16 dicembre 1998. Tali limiti sono quelli **adottati dall'ARPA del Veneto**, titolare dei controlli sugli scarichi del bacino scolante in laguna. I limiti sono stati peraltro discussi ed approvati in una riunione che si è tenuta presso la sede della Regione del Veneto, il 22 marzo 1999, alla presenza di rappresentanti dell'ufficio del Magistrato alle Acque, autorità competente sugli scarichi in laguna.

ANALITA	LIMITE (µg/l)	RIFERIMENTO	METODO	SCARTO (%)
INORGANICI				
Cianuri	**10**[1]	IRSA	COLORIM	
METALLI				
Arsenico	**1**	EPA 6020	ICP/MS-IDRURI	5
Cadmio	**0.5**	EPA 6020	ICP/MS-IDRURI	5
Mercurio	**1**[2]	EPA 6020	IDRURI	5
Piombo	**0.5**	EPA 6020	ICP/MS	5
POLICLOROBIFENILI				
Σ composti	**1**	PMP RO	HRGC/LRMS	
Σ composti	**0.0006**	EPA 1668	HRGC/HRMS	
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI				
Σ IPA	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Benzo(a)antracene	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Benzo(a)pirene	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Benzo(b)fluorantene	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Benzo(k)fluorantene	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Benzo(ghi)perilene	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Crisene	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Dibenzo(a,h)antracene	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Indeno(1,2,3-cd)pirene	**0.01**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
PESTICIDI ORGANOCLORURATI				
Σ composti	**0.01**[3]		HRGC/ECD	10
Aldrin	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
Dieldrin	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
Endrin	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
Clordano	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
DDT(totale)	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
Eptacloro	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
Endosulfano	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
Esaclorocicloesano (x+ß+y)	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
Esaclorobenzene	**0.01**[3]	PMP VE	HRGC/ECD	10
DIOSSINE (TCDD EQUIV.)				

[1] La Task Force ANPA ritiene che con l'adozione del metodo IRSA si possa scendere a **5** µg/l

[2] La Task Force ANPA ritiene che con l'adozione del metodo IDRURI/ICP MS si possa scendere a **0.1** µg/l

[3] La Task Force ANPA ritiene che con l'adozione del metodo IRSA si possa scendere a **0.001** µg/l

2378 TCDD	0.0000005	INCA	HRGC/HRMS	
TRIBUTILSTAGNO	0.003	PMP VE	HRGC/LRMS	

Limiti tecnologici perseguibili

Sulla base dell'analisi dei dati forniti nei paragrafi precedenti, della valutazione sulla rilevabilità analitica dei singoli inquinanti e facendo ricorso al giudizio ingegneristico della Task Force ANPA, è stato possibile fissare i limiti di concentrazione per gli inquinanti di cui al punto 6 del Decreto del 23 aprile e al comma 1 dell'art. 3 del Decreto del 16 dicembre 1998. La tabella seguente riporta **i limiti oggi perseguibili con le migliori tecnologie di processo e depurazione disponibili per gli impianti industriali cui si applica il punto 6 del già citato Decreto del 23 aprile 1998.**
La tabella si riferisce ai **trattamenti di depurazione a piè d'impianto** nel caso in cui non possa essere eliminata alla fonte la causa della formazione dell'inquinante.
Il valore limite di concentrazione **si riferisce allo scarico contenente la specifica sostanza inquinante e deve essere rispettato immediatamente a valle dell'applicazione della migliore tecnologia di processo e depurazione.**

Sostanza vietata	Limite di concentrazione
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI	10 µg/l
DIOSSINE	50 pg/l (TE)
POLICLOROBIFENILI[1]	-
PESTICIDI ORGANOCLORURATI[2]	-
TRIBUTILSTAGNO[2]	-
CIANURI	5 µg/l
ARSENICO	10 µg/l
PIOMBO	50 µg/l
CADMIO	5 µg/l
MERCURIO[3]	3 µg/l

Nell'ambito delle misure supplementari previste dall'art. 10 della Direttiva 61/96/CE, finalizzate all'ottenimento di una qualità ambientale più rigorosa di quella attualmente conseguibile con le migliori tecnologie disponibili, la tabella seguente riporta i limiti **conseguibili con l'adozione di misure tecniche supplementari di depurazione dei reflui liquidi industriali con recapito nella laguna di Venezia.**

[1] Per la famiglia policlorobifenili non viene definito un limite perché si ritiene possibile contenerne la presenza negli scarichi liquidi dei processi industriali che insistono sulla laguna di Venezia entro il valore limite di rilevabilità di 0.0006 µg/l.
[2] Per la famiglia pesticidi organoclorurati e per il tributilstagno non viene fornito un limite dal momento che non sono inquinanti pertinenti ai processi industriali che insistono sulla laguna di Venezia.
[3] Nella produzione di cloro-soda è possibile eliminare alla fonte l'emissione di mercurio.

Ancora una volta il valore limite di concentrazione si riferisce **allo scarico contenente la specifica sostanza inquinante e deve essere rispettato immediatamente a valle dell'applicazione della migliore tecnologia di processo e depurazione.**
Qualora l'affinamento avvenga in un impianto comune a più scarichi il valore limite di concentrazione va **ridotto, dividendo per il fattore di diluizione.**

Sostanza vietata	**Limite di concentrazione**
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI	1 μg/l
DIOSSINE	0.5 pg/l (TE)
POLICLOROBIFENILI[1]	-
PESTICIDI ORGANOCLORURATI[2]	-
TRIBUTILSTAGNO[2]	-
CIANURI	5 μg/l
ARSENICO	1 μg/l
PIOMBO	10 μg/l
CADMIO	1 μg/l
MERCURIO[3]	0.5 μg/l

[1] Per la famiglia policlorobifenili non viene definito un limite perché si ritiene possibile contenerne la presenza negli scarichi liquidi dei processi industriali che insistono sulla laguna di Venezia entro il valore limite di rilevabilità di 0.0006 μg/l.
[2] Per la famiglia pesticidi organoclorurati e per il tributilstagno non viene fornito un limite dal momento che non sono inquinanti pertinenti ai processi industriali che insistono sulla laguna di Venezia.
[3] Nella produzione di cloro-soda è possibile eliminare alla fonte l'emissione di mercurio.

Parte 2

Migliori tecnologie di depurazione di reflui liquidi in relazione alle sostanze o famiglie di sostanze inquinanti alla cui riduzione è finalizzato il Decreto del 23 aprile 1998 (diverse dalle dieci sostanze o famiglie di sostanze inquinanti disciplinate dal punto 6 del Decreto interministeriale del 23 aprile 1998 e dal comma 1 dell'art. 3 del Decreto interministeriale del 16 dicembre 1998).

MIGLIORI TECNOLOGIE DI DEPURAZIONE DI REFLUI LIQUIDI IN RELAZIONE ALLE SOSTANZE O FAMIGLIE DI SOSTANZE INQUINANTI ALLA CUI RIDUZIONE È FINALIZZATO IL DECRETO DEL 23 APRILE 1998

Panoramica sulle sostanze o famiglie di sostanze inquinanti

BOD

La maggior parte delle sostanze organiche inquinanti presenti negli scarichi urbani e negli effluenti di numerose industrie sono biodegradabili, cioè possono venire utilizzate dalla popolazione batterica presente naturalmente o meno nelle acque come fonte di materiale necessario alla produzione di protoplasma per le nuove cellule o come fonte di energia per le operazioni di sintesi.
Tale utilizzo comporta la demolizione di detti composti organici biodegradabili in composti stabili e non più putrescibili.
Il metabolismo dei batteri aerobi presuppone un consumo di ossigeno libero in quantità direttamente proporzionale alla concentrazione di batteri e quindi, indirettamente, alla quantità di materiale organico biodegradabile presente nello scarico.
L'indice BOD (domanda biochimica di ossigeno) sta quindi ad indicare quanto ossigeno sia necessario ai batteri per demolire il carico di inquinante organico presente in uno scarico. Indicando con BOD_{tot} la richiesta complessiva di ossigeno, corrispondente alla sostanza organica inizialmente presente e con BOD_t la richiesta di ossigeno già consumata al tempo t, la residua presenza di sostanza organica può essere indirettamente espressa attraverso il consumo di ossigeno non ancora soddisfatto.
L'apprezzamento dell'inquinamento organico di un liquame può quindi essere esaurientemente effettuato attraverso il valore del BOD_5 cioè il consumo di ossigeno in un campione dell'effluente ad un intervallo di 5 giorni a 20°C.

Metalli

L'**alluminio** è un metallo presente normalmente nell'alimentazione umana (la dieta giornaliera ne comporta un'ingestione di circa 20 mg) e nell'acqua potabile. Si tratta di un elemento a bassa tossicità e che, in caso di esposizioni croniche, potrebbe interferire con l'assunzione metabolica del fosforo determinando disagi minori. Non ci sono dati di carcinogenesi o teratogenesi in tutti i tests realizzati. La USEPA ha tolto il composto dalla lista di quelli regolati nel Drinking Water Act (DWA) ed ha assunto un valore pari a 0.05 mg/l come limite suggerito (SMCL).
L'**argento** si trova in tracce sia nell'acqua per uso potabile che in acque di uso industriale. Ha bassa solubilità in acqua (0.1-10 mg/l a seconda del pH) e può essere usato come disinfettante (uso alquanto raro).
Solo in dosi molto elevate (1-5 g) può determinare effetti di natura estetica sull'uomo

(colorazioni non naturali della pelle) ma non pare essere responsabile di carcinogenesi o mutagenesi. L'argento non è più incluso nella lista degli inquinanti regolati nel DWA ed ha un limite SMCL pari a 0.09 mg/l.
Il **berillio** è un elemento molto raro nell'alimentazione umana. Dati della USEPA sull'acqua di falda riportano una frequenza del 5% di misurazioni di Be sopra 1 µg/l. L'inalazione di berillio può determinare danni polmonari ma non sembra comportare cancro ai polmoni sull'uomo. In esperienze di laboratorio, esposizioni elevate in animali hanno mostrato casi di osteosarcoma. Il berillio è nella lista dei contaminanti regolati dal DWA con un valore limite di 0.001 mg/l.
Il **cromo** si ritrova nell'acqua potabile nella forma tri ed esa - valente essendo la prima la più comune. La sorgente di cromo in acqua sembra proprio essere di fonte artificiale (attività minerarie, industrie di cromature, combustione). Un'indagine statunitense ha mostrato un valore medio nell'acqua sotterranea pari a 16 µg/l ed un valore medio in quella superficiale pari a 10 µg/l. Nella forma trivalente è essenziale per la dieta umana (un'assunzione adeguata è nell'ordine dei 0.10 mg/l), nella forma esavalente è invece tossico e può determinare danni al fegato ed ai reni, nonché emorragie interne e danni respiratori. Se inalato pare anche essere cancerogeno. È regolato dal DWA con una concentrazione limite pari 0.1 mg/l.
Il **ferro** è normalmente presente in associazione con il **manganese** nelle acque sotterranee. Entrambi sono estratti dalle rocce e dal terreno da acque particolarmente ricche di anidride carbonica e prive di ossigeno attraverso la formazione di bicarbonati. Si tratta di inquinanti secondari, nell'attuazione da parte della USEPA del DWA, per i quali sono stati suggeriti limiti pari rispettivamente a 0.3 µg/l e 0.05 µg/l, per la pubblica distribuzione dell'acqua potabile.

Il **molibdeno** è un elemento presente solo in tracce nella dieta umana con un'assunzione giornaliera media di circa 0.3 mg. Un'indagine statunitense sull'acqua potabile ha mostrato una frequenza del 30 % di positività con un valore medio di 85 µg/l. Gli effetti acuti da esposizione al molibdeno sono danni al fegato ed ai reni. Esposizioni croniche possono determinare infertilità. I dati sulla cancerogenità sono scarsi e non è un costituente regolato dal DWA a causa di mancanza di dati sufficienti.
Il **nichel** è un elemento molto frequente nell'acqua potabile. L'USEPA valuta pari all'85% la frequenza di ritrovamento dell'analita nell'acqua superficiale e sotterranea. Ove ingerito la maggior parte del nichel tende ad essere espulso, ma un certo assorbimento si ha nel tratto gastrointestinale. L'assorbimento di nichel può interferire con l'assorbimento del ferro e può causare danni al sangue. Se inalato in alte dosi è cancerogeno, soprattutto con effetti sul tratto respiratorio. La USEPA lo classifica come sospetto cancerogeno (classe B) e fissa una concentrazione limite pari a 0.1 mg/l nell'acqua potabile.
Il **rame** è un elemento comune nell'acqua potabile e deriva in parte dall'erosione delle rocce (si stima per circa 20 µg/l) e in parte da fonti artificiali (industria ma soprattutto dall'erosione di componenti di trasporto dell'acqua e dai sali di rame usati per il controllo delle alghe). L'indagine della USEPA, già largamente citata, assegna una concentrazione media nell'acqua che viene distribuita alle utenze pari a 45 µg/l. Il rame

è un elemento chiave nella dieta con un'ingestione suggerita di almeno 2 mg/giorno. Il rame in eccesso viene normalmente espulso ma, ad alte dosi, può determinare irritazione del tratto gastrointestinale. Ci sono evidenze di cancerogenesi solo su animali di laboratorio e non ci sono elementi a favore di mutagenesi. Il rame non è ritenuto cancerogeno (classe D) ed è regolato dal DWA con un valore limite pari a 1.3 mg/l.
Il **selenio** è un elemento essenziale della dieta umana e deriva principalmente dal cibo mentre la concentrazione nell'acqua potabile sembra essere irrilevante. L'indagine della USEPA mostra un valore medio nell'acqua distribuita alle utenze pari a 5 μg/l. Non sembra essere tossico per l'uomo e alcune indagini su popolazioni che vivono in aree con suoli molto ricchi in selenio hanno mostrato effetti minori non attribuibili al selenio con certezza. Non è cancerogeno ed anzi per la capacità di reagire con altri metalli può inibire l'insorgere di tumori. La concentrazione limite proposta è pari a 0.05 mg/l.
Il **vanadio** non si trova comunemente nell'acqua potabile se non in aree prossime a vecchie aree di stoccaggio delle miniere. Le indagini sulle acque potabili mostrano, negli USA, una frequenza di presenza del vanadio del solo 3%, però con concentrazioni medie non trascurabili intorno a 40 μg/l. Non sembrano esserci dati di tossicità se non, a seguito di inalazioni, con irritazioni polmonari. Non è regolato dal DWA.
Lo **zinco** è normalmente presente nell'acqua distribuita alle utenze civili sia per effetto della presenza alla fonte che per effetto dell'erosione dei materiali delle tubazioni. Si rileva nel 76 % dei casi valutati dall'indagine USEPA con concentrazioni variabili tra pochi μg/l fino a 2 mg/l. I danni all'organismo, però, derivano più da deficit di zinco che da eccessiva assunzione (la dieta giornaliera dovrebbe consentire l'assunzione di 15 mg di zinco). A dosi molto elevate (40 mg/l per lungo periodo) lo zinco ha causato danni muscolari e nausea. Non è regolato dal DWA e l'EPA suggerisce un valore di 5 mg/l come limite.

Inorganici

Azoto disciolto. L'azoto, come il fosforo, riveste un ruolo molto importante nel metabolismo di alghe e batteri. In forma molecolare può essere utilizzato direttamente solo da alcuni tipi di batteri ed alghe, più spesso è suscettibile di un'utilizzazione indiretta, dopo essere stato ossidato ad anidride nitrica N_2O_5.
Il metabolismo animale e vegetale sottrae azoto all'ambiente sotto forma di nitrati, restituendolo poi per fenomeni di morte e decomposizione batterica. Tali fenomeni portano alla produzione di ammoniaca (NH_3), molecola direttamente tossica per la fauna ittica. Questo tipo di azoto viene decomposto da particolari colonie batteriche in condizioni aerobiche dapprima in nitriti e quindi in nitrati, chiudendo il ciclo dell'azoto. In condizioni di anossia, alcuni tipi di batteri sono in grado di utilizzare l'ossigeno contenuto nelle molecole dei nitrati portando alla formazione finale di azoto gassoso.

Fosforo totale. Il fosforo è, come già detto, un elemento essenziale per la crescita degli organismi ed è spesso la causa principale dei fenomeni di eutrofia. Esso è presente nelle acque in tre principali forme:

Ortofosfati: sali dell'acido ortofosforico H_3PO_4 che possono essere primari, secondari o terziari a seconda che uno, due o tre atomi di idrogeno siano sostituiti.
Polifosfati: polimeri formati per condensazione di due o più molecole di ortofosfati.
Fosforo organico, che per decomposizione produce poi ortofosfati.

Cloro residuo. Il cloro, sotto forma di gas o come ipoclorito ($HClO^-$), è utilizzato come disinfettante delle acque (soprattutto per uso umano) e talvolta come ossidante negli impianti di depurazione. Quest'ultimo utilizzo è in declino, perché molti composti organici reagiscono con il cloro per formare intermedi di reazione ancora più tossici dei precursori. Se non vengono rispettate le proporzioni stechiometriche, o se si utilizza un eccesso di disinfettante rispetto alla reale necessità, nelle acque di scarico si può ritrovare del cloro residuo.

Fluoruri. La forma nella quale vengono scaricati i fluoruri nelle acque dipende dalla tipologia di attività: l'industria del vetro o galvanica scarica essenzialmente acido fluoridrico (HF) o ioni fluoruro (F^-), a seconda del pH. I fluoruri scaricati dalle imprese che producono fertilizzanti sono nella forma di tetrafluoruro di silicio SiF_4, mentre la lavorazione dell'alluminio utilizza la criolite Na_3AlF_6 come catalizzatore, generando fluoruri gassosi; questi non vengono più emessi in atmosfera, ma passano dai trattamenti delle emissioni (es. mediante *scrubbing* umido) alle acque di scarico.

Fenoli

Con il nome generico di fenoli si comprendono tutti i composti aventi uno o più gruppi idrossilici (-OH) legati direttamente ad un anello aromatico. I fenoli della serie benzenica sono generalmente solidi bassofondenti, di odore caratteristico, tal volta acre, a volte gradevole. La loro solubilità in acqua decresce in generale con il crescere del peso molecolare.
Tra i derivati alogenati dei fenoli, si ricordano i diclorofenoli ed il pentaclorofenolo. I clorofenoli costituiscono un'importante classe di inquinanti ambientali che sono stati diffusamente utilizzati dalle industrie e sono tuttora presenti in molte acque di scarico. Alcuni di questi fenoli venivano usati come conservanti per il legno, o come pesticidi o insetticidi. Altri (es. il triclorofenolo), sono contaminanti provenienti dagli effluenti dello sbiancaggio della carta, o derivano dall'incenerimento dei rifiuti e dalla clorazione delle acque di scarico.
Le sostanze organiche poli-alogenate sono molecole particolarmente "recalcitranti": sono decomposte lentamente dai microrganismi e persistono per lunghi periodi nell'ecosistema. La loro eliminazione dalle acque di scarico è pertanto una sfida prioritaria per le industrie chimiche.

Solventi organici alogenati

Le sostanze organiche idrofobiche come i solventi clorurati sono tra i contaminanti più diffusi di suolo e acque. A causa della loro scarsa solubilità in acqua, i contaminanti organici idrofobici non si dissolvono quasi mai totalmente in acqua, ma tendono a rimanere come liquidi in fase non-acquosa (Non-acqueous phase liquid, NAPL). I NAPL possono essere classificati come LNAPL (più leggeri dell'acqua) o DNAPL (più densi dell'acqua). Tra questi ultimi si includono i solventi clorurati, tra i peggiori contaminanti a causa della loro tossicità e biorefrattarietà. E' stato verificato che questi composti non vengono degradati in ambiente aerobico, mentre in ambiente anaerobico sono meno tossici e alcuni sono addirittura degradati. La loro biorefrattarietà può essere definita come una riduzione marcata nelle velocità di assimilazione o di metabolismo, se confrontate con le velocità di assimilazione di altri metaboliti naturali.

Tra i principali solventi organici clorurati, si possono ricordare:

Composti alifatici clorurati
tetraclorometano, o tetracloruro di carbonio
Triclorometano o cloroformio
1,2-dicloroetano
Composti olefinici e dienici clorurati
tricloroetilene
tetracloroetilene
esaclorobutadiene
Composti aromatici clorurati
triclorobenzene
tetraclorobenzene
pentaclorobenzene

Composti organici aromatici

Per composti organici volatili (COV) si intende un insieme di classi di specie di natura organica caratterizzate da basse tensioni di vapore a temperatura ambiente che si trovano quindi in atmosfera principalmente in fase gassosa. Il numero dei composti organici volatili osservati in atmosfera, sia in aree urbane sia remote, è estremamente alto e comprende oltre agli idrocarburi (composti contenenti soltanto carbonio e ossigeno) anche specie ossigenate quali chetoni, aldeidi, alcoli, acidi ed esteri.
Le emissioni naturali dei COV comprendono l'emissione diretta dalla vegetazione e la degradazione del materiale organico; le emissioni antropogeniche sono principalmente dovute alla combustione incompleta degli idrocarburi, all'evaporazione di solventi e carburanti, e alle industrie di trasformazione. Su scala globale, le emissioni naturali ed antropogeniche dei COV sono dello stesso ordine di grandezza. L'emissione di benzene nell'atmosfera è principalmente dovuta ai processi combustivi per la produzione di

energia (inclusi i veicoli a motore) e per il riscaldamento domestico. Il benzene, prodotto commercialmente da petrolio, gas naturale e carbone, viene utilizzato come solvente e come intermedio nella produzione di composti chimici; tuttavia, da quando è stata riconosciuta la sua potenziale cancerogenicità, l'utilizzo di questa specie è stato notevolmente ridotto.
Per gli effetti diretti sulla salute umana, particolare attenzione viene rivolta ai composti organici aromatici, che rientrano nella classe dei COV; tra gli aromatici volatili, la specie di maggiore interesse per l'inquinamento urbano è il benzene, relativamente stabile (tempo di vita medio di circa quattro giorni) e dotato di accertate proprietà cancerogene.
Proprio per la sua stabilità e per la prevalente antropicità delle sue sorgenti questa specie può essere utilizzata come tracciante dell'andamento temporale degli inquinanti primari al livello del suolo. La concentrazione di benzene nelle aree urbane varia fra le poche unità e le poche decine di ppb.

Il **benzene** è il più semplice degli idrocarburi aromatici e allo stesso tempo il più importante: per più di un secolo, questo idrocarburo venne estratto esclusivamente dal catrame e dal gas di carbon fossile. In seguito, si svilupparono i processi petrolchimici, in particolare il *reforming* catalitico, che resero disponibili maggiori quantità di idrocarburi aromatici. Il metilbenzene, o **toluene**, omologo del benzene, trae origine dalle stesse fonti. La miscela dei tre dimetilbenzeni, o **xileni**, *orto*, *meta e para*, si ottiene sia dal catrame che dal petrolio.

Analisi dei limiti basati sulle migliori tecnologie contenute nelle normative estere

Sono state esaminate alcune normative estere di particolare rilevanza, emanate in ambito europeo e internazionale in materia di limiti di concentrazioni per gli scarichi industriali contenenti gli inquinanti alla cui riduzione ed eliminazione sono finalizzati i decreti del 23 aprile e del 16 dicembre 1998.
I risultati sono rappresentati in tabella 1.
Per quanto concerne **la normativa europea è stato considerato il decreto francese** che, come detto nella parte 1, è un esempio di recente (febbraio 1998) recepimento della Direttiva IPPC in un paese della U.E.
Per quanto riguarda la **normativa internazionale** si è fatto riferimento all'EPA che, in accordo con gli emendamenti del "Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) attuati nel "Hazardous and Solid Waste Amendments" (HSWA) del 8 novembre 1984, relativi ai rifiuti solidi pericolosi, ha stabilito le "**Best Demonstrated Available Technology" (BDAT) Universal Standards.**
Giova ripetere, in questa sede, che gli Universal Standards sono fissati come limiti di accettabilità per lo spandimento sul suolo di due differenti forme di rifiuti, ovvero del tipo "acque reflue" e del tipo "non acque reflue", e non sono, dunque, direttamente applicabili a scarichi industriali in un corpo idrico, tanto meno in acque di transizione come nel caso della laguna di Venezia. Essi sono ricavati attraverso un'analisi statistica delle informazioni contenute nella banca dati RREL descritta nel paragrafo successivo.
Per completezza d'informazione, la tabella 1 riporta non solo gli "Universal Standards" ma anche i valori medi ("average effluent") estratti dalla banca dati RREL. Il valore di ciascun "universal standard" è stato ricavato dall'EPA moltiplicando il valore medio per un coefficiente di variabilità, risultato quest'ultimo dell'analisi statistica dei dati.

La banca dati RREL a supporto della definizione degli Universal Standards

I limiti fissati dalla US-EPA sono basati su dati provenienti da varie fonti contenenti le misure effettuate su impianti statunitensi di trattamento delle acque reflue, industriali e non.
È stato possibile, pertanto, estendere l'indagine normativa per le sostanze inquinanti alla cui riduzione sono finalizzati i decreti del 23 aprile e 16 dicembre 1998, attraverso una analisi della Banca Dati EPA " EPA RREL Treatability Database" utilizzata come supporto alla definizione degli Universal Standards. Nella colonna "valore medio" di tabella 1 è stato riportato il valore medio, per ciascun inquinante se disponibile, contenuto nella banca dati. Tale valore medio moltiplicato per un fattore di variabilità, che tiene conto della frequenza e distribuzione dei dati, ha consentito di determinare il valore di "Universal Standard"

Il riferimento esteso alla Banca Dati EPA " EPA RREL Treatability Database", riportato in tabella 2, è utile perché consente di ottenere un quadro dei trattamenti di depurazione di acque reflue industriali e delle relative performance. Il "Risk Reduction Engineering

Laboratory" ha sviluppato e sta continuando ad espandere tale Database sulla rimozione/distruzione di sostanze chimiche in vari tipi di matrice, compresi acqua, acque di scarico, suolo, debris, fanghi e sedimenti. **Gli elementi di tabella 2 sono relativi ai soli trattamenti di acque industriali.**
Secondo la USEPA i dati raccolti nella banca derivano da molte fonti e sono presentati agli utenti unicamente a scopo informativo. Essi non rappresentano una lista completa delle tecnologie in grado di trattare le sostanze chimiche di interesse, non devono essere viste come le sole affidabili per il progetto di sistemi di trattamento e devono essere profondamente revisionate per supportare le guide regolatorie.
La banca dati dell'EPA permette di individuare i trattamenti depurativi più efficaci sia in termini di rimozione percentuale che di concentrazioni negli effluenti. Per alcune delle sostanze regolate dal Decreto del 23 aprile 1998 non sono disponibili dati nella banca RREL, pertanto sono riportate nelle relative tabelle solo le sostanze per le quali sono presenti in banca valori significativi sebbene la rassegna abbia riguardato tutti gli inquinanti di cui al Decreto 23 aprile 1998.

Tabella 1 - Presentazione dei limiti contenuti nel Decreto francese di applicazione della direttiva IPPC e degli Universal Standards della US-EPA (ND indica l'indisponibilità del dato)

ANALITA	Decreto francese (mg/l)	Universal Standards (mg/l)	Average Effluent (mg/l)	Migliore tecnologia per Univers. Stand
TEMPERATURA °C				
BOD5				
INORGANICI				
Azoto Disc. Tot. (TDN)	ND	ND	ND	ND
Fosforo Disc. Tot. (TDP)	ND	ND	ND	ND
Cloro residuo (HClO)	ND	ND	ND	ND
Fluoruri	ND	ND	ND	ND
Cianuri	0.1	1.2		ND
METALLI				
Alluminio	ND	ND	ND	ND
Antimonio	ND	1.9	0.47	Calce+ sedimentazione + filtrazione
Argento	ND	0.43	0.096	Precipitazione Chimica + Sedimentazione
Arsenico	0.05	1.4	0.34	calce + sedimentazione + filtrazione
Boro	ND	ND	ND	ND
Berillio	ND	0.82	0.20	Calce+ sedimentazione + filtrazione
Cadmio	0.2	0.69	0.13	Precipitazione Chimica + Sedimentazione
Cobalto	ND	ND	ND	ND
Cromo	ND	2.77	0.57	Precipitazione Chimica + Sedimentazione
Ferro	ND	ND	ND	ND
Manganese	ND	ND	ND	ND
Mercurio	0.05	0.15	0.036	Calce+ sedimentazione + filtrazione
Molibdeno	ND	ND	ND	ND
Nickel	ND	3.98	0.94	Precipitazione Chimica + Sedimentazione
Piombo	0.5	0.69	0.20	Precipitazione Chimica + Sedimentazione
Rame	ND	ND	ND	ND
Selenio	ND	0.82	0.20	Calce+ sedimentazione + filtrazione
Vanadio	ND	4.3	0.31	Trattam. Elettrochim. + Chiarif. Chimica
Zinco	ND	2.61	0.55	ND

Tabella 1 - Presentazione dei limiti contenuti nel Decreto francese di applicazione della direttiva IPPC e degli Universal Standards della US-EPA (segue)

ANALITA	Decreto francese (mg/l)	Universal Standards (mg/l)	Average Effluent (mg/l)	Migliore tecnologia per Univers. Stand
TENSIOATTIVI				
anionici	ND	ND	ND	ND
non ionici	ND	ND	ND	ND
FENOLI				
Fenoli Tot.	ND	0.039	0.010	Trattamento biologico
Diclorofenoli	ND	0.044	0.010	Fanghi attivi
Pentaclorofenolo	ND	0.089	0.020	Filtrazione + Carboni attivi granulari
SOLVENTI ORG. ALOG.				
Σ composti				
Tetraclorometano	ND	0.057		Trattamento biologico
Cloroformio	ND	0.046	0.012	Stripping Vapore
1.2-Dicloroetano	ND	0.21	0.026	Stripping Vapore
Tricloroetilene	ND	0.054	0.010	Stripping Vapore
Tetracloroetilene	ND	0.056	0.010	Stripping Vapore
Triclorobenzene	ND	0.055	0.010	ND
Esaclorobutadiene	ND	0.055	0.010	Fanghi attivi + Filtrazione
Tetraclorobenzene	ND	0.055	0.010	ND
Pentaclorobenzene	ND	0.055	0.010	ND
COMPOSTI ORG. AROM.				
Σ composti				
Benzene	ND	0.14	0.010	Stripping Vapore
Toluene	ND	0.08	0.010	Stripping Vapore
Xileni	ND	0.32	0.056	Ossidazione in aria umida
POLICLOROBIFENILI				
Σ composti	0.050	0.100		Trattamento biologico
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI				
Σ IPA	0.050			
Benzo(a)antracene	ND	0.059	0.010	Trattamento biologico
Benzo(a)pirene	ND	0.061	0.010	Trattamento biologico
Benzo(b)fluorantene	ND	0.055	0.010	Fanghi attivi
Benzo(k)fluorantene	ND	0.059	0.010	Trattamento biologico
Benzo(g,h,i)perilene	ND	0.0055	0.0010	Fanghi attivi
Crisene	ND	0.059	0.010	Trattamento biologico
Dibenzo(a,h)antracene	ND	0.055	0.010	Chiarificazione Chimica
Indeno(1,2,3-cd)pirene	ND	0.0055	0.0010	Fanghi attivi

Tabella 1 - Presentazione dei limiti contenuti nel Decreto francese di applicazione della direttiva IPPC e degli Universal Standards della US-EPA (segue)

ANALITA	Decreto francese (mg/l)	Universal Standards (mg/l)	Average Effluent (mg/l)	Migliore tecnologia per Univers. Stand
PESTICIDI ORGANOCLORURATI				
Σ composti				
Aldrin	ND	0.021	0.0015	Trattamento biologico
Dieldrin	ND	0.017	0.0012	Trattamento biologico
Endrin	0.002	0.0028	0.00020	Trattamento biologico
Clordano	ND	0.0033	0.00023	Trattamento biologico
DDT(totale)	0.020	0.0039	0.00028	Trattamento biologico
Eptacloro	ND	0.0012	0.000083	Carboni attivi granulari
Endosulfano	ND	0.029	0.0020	Trattamento biologico
Esaclorocicloesano (+ +)	ND	ND	ND	ND
Esaclorobenzene	ND	0.055	0.010	Fanghi attivi + Filtrazione
PESTICIDI ORGANOFOSFORICI				
Σ composti				
Azinfos-Metil	ND	ND	ND	ND
Clorphirifos	ND	ND	ND	ND
Malathion	ND	ND	ND	ND
Parathion-Etil	ND	0.017	0.0050	Trattamento biologico
Demeton	ND	ND	ND	ND
ERBICIDI E ASSIMILABILI				
Σ composti				-
Araclor	ND	ND	ND	ND
Atrazina	ND	ND	ND	ND
Desetilatrazina	ND	ND	ND	ND
Metolaclor	ND	ND	ND	ND
Terbutilazina	ND	ND	ND	ND
DIOSSINE (TCDD equiv.)				
2.3.7.8 TCDD	ND	0.000063	0.0000045	Trattamento biologico
TRIBUTILSTAGNO	0.050	ND	ND	ND

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Inorganici

Tecnologia	Concentrazione nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)
		Fosforo		
Fanghi attivi				2900 (86)
Adsorbimento su resina + Filtrazione			800 (70)	
Ossidazione / Precipitazione				1400 (92)
Sedimentazione + Fanghi attivi			1400 (70)	
		Fluoruri		
Fanghi attivi		500 (12)	1200 (14)	
Ossidazione (Cl)	5 (42)			12000 (24)
Carboni attivi granulari		370 (45)		
Chiarificazione Chimica		230 (46)		
Stripping vapore		430 (31)	2800 (42)	
Stripp. Vapore + Carboni attivi granulari		200 (25)		
		Cianuri		
Fanghi attivi	40 (24)	240 (69)	95 (99)	
Ossidazione (Cl)		10 (97)		42 (99)
Carboni attivi granulari		140 (70)		
Carb. Attivi polv. in fanghi attivi				650 (99)
Stripping vapore			330 (95)	

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database – Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Metalli

Tecnologia	Concentrazione nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)
Alluminio				
Fanghi attivi		<99 (>66)	<40 (>88)	
Carboni attivi granulari	<38 (>27)	430 (22)		
Filtrazione		<47 (>78)		
Adsorbimento su resina		120 (23)		
Carb. attivi polv. in fanghi attivi			920 (90.0)	
Sedimentazione + Fanghi attivi			250 (93.1)	
Precipit. Chimica + filtraz.	66 (12)			
Stripp. Vapore	<38 (>56)			
Antimonio				
Fanghi attivi	7.8 (34)	59 (66)		
Chiarif. Chimica	<11 (>81)			
Carboni attivi granulari	<5 (>87)		<40 (>96.5)	
Stripp. Vapore	<40 (>36)			
Strip. Vapore + Carboni attivi granulari	<6 (>17)			
Argento				
Fanghi attivi	1 (67)			
Vasche aerobiche		<70 (>65)		
Arsenico				
Vasche aerobiche	20 (28)			
Fanghi attivi	2 (92)	83 (27)		
Chiarif. chimica	6 (34)	2 (99)		130 (99)
Carboni attivi granulari	35 (10)			
Carb. attivi polv. In fanghi attivi	20 (29)			
Sedimentazione	17 (48)			
Sedimentazione + fanghi attivi	12 (56)			
Precipit. chimica + filtraz.		2 (99)		
Stripping vapore	20 (70)			

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database – Effluenti industriali
Concentrazioni (μg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Metalli (segue)

		Boro		
Vasche aerobiche			680 (82)	
Fanghi attivi	21 (46)	140 (61)		
Adsorbimento su resina	10 (70)			
Carboni attivi granulari		33 (89.6)		46000 (16)
Stripp. vapore + Carboni attivi granulari		260 (23)		
Idrolisi alcalina			810 (31)	
Adsorbimento su resina + filtrazione		43 (85)		
Stripping vapore	15 (17)			
		Berillio		
Fanghi attivi	<3 (>14)			
Vasche aerobiche		<10 (>94.7)		
		Cadmio		
Vasche aerobiche		40 (75)		
Fanghi attivi		28 (77)		
Chiarif. Chimica	1 (80)			
Chiarif. Chimica + filtraz			170 (95)	
Ossidazione (Cl)	3 (25)			
Precipitazione chimica			93 (96)	3300 (86)
Precipit. Chimica + filtraz.		6 (99)		
Stripping vapore	4 (56)			
Adsorbimento su resina + filtrazione	4 (38)			
		Cobalto		
Fanghi attivi	35 (27)			
Ossidazione (Cl)	<10 (>9)			
Adsorbimento su resina + filtrazione		170 (20)		
Vasche aerobiche			<200 (>89)	
Precipit. Chimica + filtrazione				320 (98.9)

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database – Effluenti industriali
Concentrazioni (μg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Metalli (segue)

Cromo				
Vasche aerobiche		<58 (>89)		
Vasche aerobiche + filtraz	<11 (>61)			
Fanghi attivi	8 (78)	51 (73)		
Chiarif. Chimica	<11 (>54)	<10 (>97.6)	61 (99.36)	
Precipit. Chimica + filtraz.	<10 (>56)			47 (99.905) [P]
Filtrazione	23 (50)			
Carboni attivi granulari	17 (39)	18 (94.2)		
Stripp. Vapore	24 (23)	57 (44)		
Sedimentazione + Fanghi attivi		28 (90.4)		
Ferro				
Vasche aerobiche + filtraz		420 (53)		
Carboni attivi granulari		81 (68)	<89 (>99.08)	6400 (62)
Vasche aerobiche			2700 (62)	
Fanghi attivi			110 (92.4)	9000 (24)
Chiarif. Chimica			780 (91.7)	5700 (72)
Filtrazione			260 (95.3)	
Adsorbimento su resina			480 (69)	
Stripp. Vapore			670 (62)	
Sedimentazione + Fanghi attivi			900 (87)	
Manganese				
Vasche aerobiche		160 (72)		
Fanghi attivi	41 (36)	33 (75)		
Chiarificazione Chimica		320 (38)		
Ossidazione (Cl)	63 (16)			
Carboni attivi granulari	66 (29)	<12 (>89)		
Adsorbimento su resina	46 (36)	190 (13)		
Filtrazione		93 (22)		
Adsorbimento su resina + Filtrazione			740 (78)	
Sedimentazione + Fanghi attivi		220 (4)		
Stripping Vapore	32 (24)			
Estrazione con solventi		100 (3)		

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database – Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscità dai trattamenti (rimozione percentuale)
Metalli (segue)

		Mercurio		
Fanghi attivi	1 (50)			
Chiarif. Chimica	1 (87)			
Ossidazione (Cl)	66 (3)			
Carboni attivi granulari	1 (47)			
Carb. attivi polv. in fanghi attivi	0.5 (50)			
Sedimentazione	1 (9)			
Precipit. Chimica + filtraz.		26 (89)		
Stripp. Vapore + carb. attivi granulari	10 (85)			
		Molibdeno		
Fanghi attivi	10 (41)			
Vasche aerobiche	33 (47)			
Filtrazione	10 (31)			
Carboni attivi granulari	11 (45)			
Stripping Vapore	18 (18)			
		Nichel		
Vasche aerobiche		<140 (>76)		
Fanghi attivi	37 (27)	96 (66)		
Chiarif. Chimica	44 (14)	120 (20)		
Ossidazione (Cl)		370 (19)		
Filtrazione		370 (44)		
Carboni attivi granulari	40 (33)	<160 (>73)	910 (24)	
Estrazione con solventi		74 (90)		
Precipitazione Chimica + Filtrazione				220 (97.9)
				<66 (>99.81) [P]
Precipitazione Chimica			75 (93.4) [P]	170 (99.52) [P]
Stripp. Vapore		240 (11)		
		Piombo		
Vasche aerobiche			500 (68)	
Fanghi attivi	5 - 40 (17 - 24)	5 (99)	50 (98)	
Chiarif. Chimica	23 (59)	6 (99)		
Chiarif. Chimica + filtraz	40 (43)			
Ossidazione (Cl)		74 (49)		
Carb. attivi polv. in fanghi attivi	20 (13)	200 (17)		
Precipitazione chimica			210 (82)	
Precipit. Chimica + filtraz.		20 (98)	120 (98)	
Adsorbimento su resina + filtrazione		50 (57)		

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database – Effluenti industriali
Concentrazioni (μg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Metalli (segue)

		Rame		
Vasche aerobiche		81 (83)		
Vasche aerobiche + filtraz	<9 (>76)			
Fanghi attivi	<8 (>53)	64 (65)	82 (97.5)	
Chiarif. Chimica	6 (93.8)	130 (66)		
Ossidazione (Cl)	18 (14)			
Filtrazione		170 (26)		
Carboni attivi granulari	<6 (>50)	43 (80)		
Estrazione con solventi	18 (47)			
Adsorbimento su resina + filtrazione		6 (94.6)		
Sedimentazione + Fanghi attivi		37 (81)		
Precipitazione Chimica + filtrazione				110 (99.31)
Stripp. Vapore	<6 (>25)			
		Selenio		
Vasche aerobiche				
Vasche aerobiche + filtraz.	<30 (>39)			
Fanghi attivi	12 (40)			
Filtrazione		<10 (>91.5)		
Carboni attivi granulari		87 (71)		
Stripp. Vapore + Carboni attivi granulari	<30 (>54)			
Stripp. Vapore	<42 (>51)			
		Vanadio		
Fanghi attivi	57 (39)			
Idrolisi alcalina	<13 (>19)			
Vasche aerobiche			<150 (>92.4)	
		Zinco		
Fanghi attivi	70 (22)	<10 (>98.1)		
Chiarif. Chimica		26 (89)	390 (69)	
Carboni attivi granulari	<16 (>33)	140 (74)	<130 (>95.1)	
Vasche aerobiche		220 (60)		
Filtrazione		42 (80)		
Sedimentazione + Fanghi attivi		110 (69)		
Precipitazione Chimica			90 (91.9) [P]	
Precipitazione Chimica + filtrazione				160 (99.35)
Stripp. Vapore		89 (15)		
Strip. Vapore + Carboni attivi granulari			940 (13)	

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Fenoli

Tecnologia	Concentrazione nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)
		Fenolo		
Vasche aerobiche		<10 (>91.3)		
Fanghi attivi	<1 (>98.8)	<10 (>96.4)	6.6 (99.87)	<10 (>99.944)
Chiarif. Chimica		140 (71)		
Ossidazione (Cl)		<55 (>64)	<14 (>99.73)	
Carboni attivi granulari	<10 (>89)	<10 (>97.6)	20 (99.17)	
Carb. attivi polv. in fanghi attivi		20 (86)	30 (98.6)	
Adsorbimento su resina + Filtrazione			160 (88)	
Sedimentazione + Fanghi attivi			<15 (>98.8)	
		Diclorofenolo,2,4		
Fanghi attivi	<3 (>83)	<10 (>98.7)	<10 (>99.83)	
Chiarif. Chimica	<10 (>80)			
Carb. attivi polv. in fanghi attivi	3 (91.4)			<18 (>99.9)
Carboni attivi granulari		<10 (>96.8)		
Ossidazione (Cl)				<80 (>91.38)
Sedimentazione + Fanghi attivi		<17 (>96.5)		
		Pentaclorofenolo		
Sedimentazione + Fanghi attivi		<50 (>78)		
Ossidazione a raggi UV con ozono in ambiente umido			15 (99.948) [P]	

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (μg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Solventi organici alogenati

Tecnologia	Concentrazione nell'influente 0-100 μg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 100-1000 μg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)
Tetraclorometano				
Carb. attivi polv. in fanghi attivi	<1 (>90.0)			
Fanghi attivi	<3 (>94.8)	<10 (>99.0)		
Fanghi attivi + Filtrazione			<10 (>99.09)	<10 (>99.995)
Stripp. Vapore			<10 (>99.41)	<5 (>99.991)
Cloroformio				
Vasche aerobiche			<10 (>99.58)	
Fanghi attivi	<1 (>96.2)	<10 (>98.2)	<19 (>98.7)	
Chiarif. Chimica	30 (54)	150 (40)		
Precipitazione Chimica + filtrazione	<10 (>9)			
Fanghi attivi + Filtrazione		<10 (>95.8)	<10 (>99.41)	
Carboni attivi granulari		200 (35)		
Carb. attivi polv. in fanghi attivi	9 (70)			
Stripp. Vapore				120 (99:88)
1-2 , Dicloroetano				
Vasche aerobiche	<40 (>56			
Fanghi attivi	<1 (>67)	<15 (>98.5)		
Vasche aerobiche + Fanghi attivi			8 (99.67)	
Carboni attivi granulari			780 (74)	
Fanghi attivi + Filtrazione				1200 (98.5)
Sedimentazione + Fanghi attivi	<10 (>77)			
Tricloroetilene				
Fanghi attivi	<5 (>90.7)	<10 (>94.1)		
Carb. attivi polv. in fanghi attivi	5 (75)			
Chiarif. Chimica		20 (88)		
Stripp. Vapore			<5 (>99.911)	<10 (>99.974)
Stripp. Vapore + Carboni att. granulari	<10 (>20)			
Sedimentazione + Fanghi attivi	<10 (>47)			

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (μg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Solventi organici alogenati (segue)

		Tetracloroetilene		
Vasche aerobiche	10 (78)			
Fanghi attivi		<5 (>96.9)		
Chiarif. Chimica	27 (40)	65 (74)		
Ossidazione (Cl)			<10 (>99.27)	
Fanghi attivi + Filtrazione				230 (99.04)
Carboni attivi granulari	<10 (>84)	52 (82)		
Carb. attivi polv. in fanghi attivi	11 (83)			
Sedimentazione + Fanghi attivi		<10 (>96.9)		
Stripp. Vapore			<10 (>99.29)	<10 (>99.952)
		Esaclorobutadiene		
Fanghi attivi + Filtrazione		<10 (>92.8)	<10 (>99.6)	

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Composti organici aromatici

Tecnologia	Concentrazione nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)
		Benzene		
Vasche aerobiche	<10 (>23)	<10 (>98.9)	<40 (>96.6)	
Fanghi attivi	<1 (>92.3)	<1 (>99.58)		<10 (>99.974)
Chiarif. Chimica	<14 (>18)	<5 (>98.9)		
Ossidazione (Cl)	4.6 (94.3)			
Carboni attivi granulari	<10 (>78)	<56 (>91.5)	80 (98.6)	
Adsorbimento su resina + filtrazione	12 (86)			
Sedimentazione + Fanghi attivi		<10 (>96.3)		
Precipit. Chimica + filtraz.		73 (61)		
Stripping Vapore		<10 (>96.3)		<10 (>99.989)
Api Oil + Flot. Aria + Fanghi attivi			3.7 (99.959)	
		Toluene		
Vasche aerobiche	<10 (>50)	<10 (>98.2)		
Fanghi attivi	<1 (>93.3)	<1 (>99.81)	<1 (>99.971)	76 (99.904)
Chiarif. Chimica	1 (67)			
Sedimentazione	3 (83)			
Fanghi attivi + filtrazione				<10 (>99.977)
Carboni attivi granulari	<10 (>85)			
Carb. attivi polv. in fanghi attivi		<1 (>99.79)		
Sedimentazione + Fanghi attivi			<10 (>99.55)	
Api Oil + Flot. Aria + Fanghi attivi				11 (99.928)
Adsorbimento su resina + filtrazione		<10 (>98.3)		
Stripp. Vapore			10 (99.71)	12 (99.948)
		Xileni		
Fanghi attivi			57 (99.42)	
Chiarif. Chimica			540 (76)	
Api Oil + Flot. Aria + Fanghi attivi				33 (99.947)

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Idrocarburi Policiclici Aromatici

Tecnologia	Concentrazione nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)
		Benzo(a)antracene		
Fanghi attivi	1 (94.7)	10 (97)		
Fanghi attivi + filtrazione			56 (96.5)	
		Benzo(a)pirene		
Fanghi attivi		10 (95.2)		
		Benzo(b)fluorantene		
Fanghi attivi		10 (95.4)		
		Benzo(k)fluorantene		
Fanghi attivi		10 (94.7)		
		Crisene		
Fanghi attivi		10 (99)		
Fanghi attivi + filtrazione			10 (99.09)	

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Pesticidi Organoclorurati

Tecnologia	Concentrazione nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)
Esaclorobenzene				
Fanghi attivi	1 (91.7)			
Chiarif. Chimica	10 (75)			
Fanghi attivi + filtrazione		10 (96.7)		

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Pesticidi Organofosforici

Tecnologia	Concentrazione nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)	Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)
Azinfos-Metil				
Fanghi attivi	0.95 (74)			
Carboni attivi granulari	0.2 (79)			
Stripp. Vapore		5.4 (96.9)		
Malathion				
Carb. attivi polv. in fanghi attivi				<0.05 (>99.999) [B]
Ossidazione in aria umida				130 (99.86)
Parathion -Etil				
Carb. attivi polv. in fanghi attivi		<0.05 (>99.99) [B]		

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Erbicidi e assimilabili

Tecnologia	**Conc. nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)**	**Conc. nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)**	**Conc. nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)**	**Conc. nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)**
		Atrazina		
Fanghi attivi		84 (84)		
Stripp. Vapore	5 (70)			

Tabella 2 - EPA RREL Treatability Database - Effluenti industriali
Concentrazioni (µg/l) in uscita dai trattamenti (rimozione percentuale)
Diossine (TCDD equiv.)

Tecnologia	**Concentrazione nell'influente 0-100 µg/l (% rimozione)**	**Concentrazione nell'influente 100-1000 µg/l (% rimozione)**	**Concentrazione nell'influente 1-10 mg/l (% rimozione)**	**Concentrazione nell'influente 10-100 mg/l (% rimozione)**
		Diossine 2,3,7,8 TCDD		
Fanghi attivi	0.000007 (75)			

Selezione dei processi produttivi industriali che sono potenzialmente fonte delle sostanze o famiglie di sostanze inquinanti

Il carico medio del **BOD** negli scarichi civili e industriali è riassunto nella seguente tabella[1]:

Tipo di industria	Valori medi BOD_5 in ingresso mg/l	Valori medi BOD_5 in uscita mg/l
Effluenti urbani	100-500	30
Petrolchimica	250-600	20
Chimica	1200	50
Macellazione carne	2500	20
Latto-casearia	1500	n.d.
Olearia	90000	n.d.
Zuccheriera	4000	n.d.
Vinicola	5000-25000	n.d.

Come si può vedere, i maggiori carichi di BOD sono dovuti alle industrie alimentari, subito seguite dalle industrie chimiche, mentre il contributo degli scarichi civili è legato al numero di abitanti collegati all'impianto di scarico (si calcola che ogni persona produca in media 80 g di BOD al giorno).
Da non sottovalutare inoltre l'apporto dell'agricoltura ai valori totali di BOD.

L'apporto di **azoto** e **fosforo** nelle acque reflue proviene da tre fonti principali: scarichi domestici (metabolismo umano e detersivi), scarichi industriali e scarichi da allevamenti di aziende zootecniche.
Uno dei maggiori problemi ecologici di questi ultimi anni, che a livello mondiale sta destando allarmi e preoccupazione è l'eutrofizzazione delle acque. L'eutrofizzazione, come è noto, è il risultato, principalmente, dell'aumentata concentrazione di nutrienti, azoto e fosforo, nelle acque. Il continuo flusso di nutrienti, dovuto principalmente all'aumentata attività dell'uomo lungo la costa, provoca l'alterazione del bilancio ecologico. L'effetto più rilevante di questa alterazione e' il cambiamento qualitativo e quantitativo che si evidenzia sulla fauna e sulla flora. Acque con basso livello di nutrienti (oligotrofiche) permettono uno scarso sviluppo di alghe, mentre acque con alto livello di nutrienti (eutrofiche) ne permettono uno più ricco e più abbondante. L'apporto più rilevante di nutrienti e' quello che proviene con flusso costante da terra, anche se l'apporto da altre fonti non è da trascurare.
Per questi motivi, le recenti normative hanno limitato il quantitativo di fosfati presenti nei detersivi.

---

[1] Tratta da Berti, Calatozzolo, di Bartolo "Le acque: processi per il loro trattamento" – ed. G. D'Anna Firenze

Per quanto riguarda l'azoto, è stata emanata la Direttiva 91/676/CEE del Consiglio, del 12 dicembre 1991, relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole.

Il **cloro residuo** deriva dalle operazioni di disinfezione delle acque, sia potabili che di scarico, e dall'utilizzo come agente *"antifouling"* nei circuiti di raffreddamento.

I **fluoruri** sono presenti nelle acque di scarico provenienti dalla produzione del coke, produzione del vetro e della ceramica, dell'acciaio e dell'alluminio, di pesticidi e fertilizzanti, di transistor.
I valori medi di fluoruri nelle acque di scarico vanno da 100 a 145 mg/l per uno stabilimento di riduzione dell'alluminio, mentre per la produzione del vetro si hanno valori più elevati, intorno ai 1000/3000 mg/l.

Le seguenti industrie sono, invece, fonti caratteristiche di **inquinanti fenolici**: produzione di gas, distillazione del legno, raffinerie di petrolio, industrie chimiche, sviluppo fotografico, esplosivi, insetticidi, produzione resine, forni per carbon coke.
In aggiunta, si possono ricordare: fonderie, lavorazione della carta, recupero gomma, produzione di azoto, produzione di plastica, fabbriche di vetro e fibre di vetro.

I **solventi organici clorurati** possono derivare da varie attività industriali come lo sgrassaggio dei metalli, il lavaggio a secco, il decapaggio dei metalli e la produzione di trasformatori elettrici.

Per quanto riguarda i **composti organici aromatici**, il settore che contribuisce maggiormente all'inquinamento atmosferico da benzene è senza dubbio il traffico (p.es. in Lombardia è responsabile del 58% del totale, mentre il contributo delle sorgenti industriali non raggiunge il 20%). Una quota rilevante deriva altresì dal settore del trattamento dei rifiuti e delle acque reflue. Più difficile da valutare il contributo derivante dall'utilizzo di solventi nell'industria, comunque in netto calo essendo stato sostituito da omologhi (es. toluene) a causa della sua pericolosità per la salute.
Le emissioni di toluene sono dovute per la quasi totalità al traffico su strada, mentre quote minori sono imputabili ai processi industriali e all'estrazione e distribuzione dei combustibili.
Gli impieghi del benzene nell'industria sono molteplici: produzione di stirene per resine polistiroliche, di fenolo, nitrobenzene, anilina, clorobenzene, dodecilbenzene, nonché numerosi intermedi per l'industria dei coloranti sintetici, dei solventi e per l'industria della chimica organica in genere.
L'impiego principale del toluene consiste nella produzione di trinitrotoluene, esplosivo di grande potenza. Altri impieghi riguardano il campo dei coloranti, dei polimeri, degli intermedi. Inoltre, negli ultimi tempi il toluene sta sostituendo il benzene come solvente (poiché meno volatile e meno dannoso per la salute).

Gli xileni devono essere separati, prima di essere impiegati per diversi usi. L'*orto*-xilene viene impiegato, ad esempio, per la produzione di anidride ftalica, il *para* costituisce una delle materie prime per la produzione della fibra sintetica *Dacron*.

Per quanto riguarda i diversi metalli la presenza nelle acque di scarico è strettamente correlata al loro impiego. L'**alluminio** è uno dei metalli più impiegati dopo il ferro, soprattutto in leghe con Mg, Si e Cu. Puro viene largamente utilizzato in elettrotecnica e nell'imballaggio. Altri settori in cui trova impiego sono in edilizia come profilati in lega, nel campo dei trasporti, per parti di motori, nella realizzazione di recipienti industriali (reattori, serbatoi, scambiatori di calore, etc. Altri impieghi sono come riducente per la riduzione di ossidi metallici.
L'**antimonio** viene utilizzato in leghe con diversi metalli in quanto ne migliora la durezza e altre proprietà: si trova ad es. negli elettrodi delle batterie per auto, nei cuscinetti. Puro trova impiego in elettronica mentre sotto forma di derivati organici ha tuttora un limitato impiego in medicina.
L'**argento** principalmente viene impiegato nell'argentatura galvanica sotto forma di sale dicianoargentato e come ioduro nella preparazione di emulsioni per pellicole, carte e lastre sensibili per uso fotografico.
Il **boro** in forma elementare ha limitati impieghi negli acciai per aumentarne la durezza, nella metallurgia del ferro e dei metalli non ferrosi come disossidante e degasante e in taluni materiali refrattari speciali.
Il **berillio** trova impiego in leghe leggere ed in bronzi di elevata purezza; per la sua trasparenza è impiegato nei tubi a raggi X.
Il **cobalto** è utilizzato in numerose leghe, cui conferisce caratteristiche di resistenza al calore e proprietà magnetiche. Trova impiego negli acciai speciali e come catalizzatore. Composti del cobalto sono impiegati come azzurranti nelle industrie di ceramica e del vetro, come catalizzatori nell'industria chimica, nell'industria delle vernici.
Il **cromo** ha innumerevoli impieghi. I maggiori consumi industriali si hanno nel rivestimento protettivo e decorativo per deposizione elettrolitica di manufatti metallici o in materiale plastico (cromatura) e nella preparazione di diverse leghe, tra queste il nichelcromo (impiegato per usi elettrici) e vari tipi di acciaio in particolare inox.
Il **ferro** allo stato puro è scarsamente usato, salvo che in certe analisi chimiche e nella fabbricazione di nuclei magnetici. Di impiego quasi esclusivo sono le sue numerose leghe, principalmente con carbonio che danno luogo ai diversi tipi di ghise e acciai.
Il principale impiego del **manganese** si ha nella produzione di leghe ferrose. Sotto forma di silicomanganese o di manganese metallico viene inoltre utilizzato per la produzione di acciai speciali al manganese. Il manganese entra anche nella composizione di molte leghe non ferrose a base di rame (ottoni e bronzi speciali) e di leghe leggere a base di alluminio e magnesio. Come ossido ha impieghi nell'industria vetraria e ceramica.
Il **molibdeno** metallico puro è impiegato nella fabbricazione di giunzioni vetro metallo (p.e. supporti di filamenti di lampade), parti di forni elettrici ed in generale parti di apparecchiature funzionanti ad elevate temperature ed eventualmente in contatto con

metalli fusi. Circa l'80% del molibdeno viene però utilizzato come componente di leghe ferrose. Composti organici ed inorganici di molibdeno sono impiegati come catalizzatori di processi chimici e petrolchimici, come componenti di pigmenti e coloranti per vernici e ceramiche, come inibitori di corrosione e come ritardanti di fiamma. Il disolfuro di molibdeno è utilizzato come lubrificante.

Il **nichel** e le sue leghe hanno vastissime e diversificate applicazioni: vengono largamente utilizzati per il rivestimento di altri metalli (soprattutto per via elettrolitica) e per la fabbricazione di parti di dispositivi elettronici; in leghe ferrose e non ferrose. I composti organici ed inorganici hanno numerose applicazioni industriali come catalizzatori.

Il **rame** allo stato puro e, in minor misura, le sue leghe hanno vaste e diversificate applicazioni. E' largamente utilizzato in elettrotecnica per fili e cavi di ogni tipo in alternatori, dinamo, motori, etc. Data la sua elevata conducibilità termica e resistenza alla corrosione, il rame è largamente utilizzato in campo sia civile sia industriale per scambiatori di calore, radiatori, collettori solari. Come ossido trova applicazione come pigmento per smalti e vernici e nell'industria dei vetri. Come solfato viene impiegato in agricoltura come anticrittogamico.

Il **selenio** elementare ha impieghi nell'industria ceramica e vetraria, e come reagente chimico di deidrogenazione di composti organici e di vulcanizzazione di gomme insature. Composti del selenio trovano applicazione in elettronica e come inibitori di ossidazione per oli lubrificanti.

Il **vanadio** è utilizzato soprattutto come additivo negli acciai; importanti impieghi si hanno anche in leghe non-ferrose pe. Con alluminio e titanio. I composti hanno impiego come catalizzatori di processi chimici e come pigmenti nell'industria chimica e vetraria.

Lo **zinco** trova la sua più importante applicazione come rivestimento protettivo del ferro e delle leghe ferrose. Sotto forma di polvere è impiegato in vernici antiruggine. Come ossido è largamente utilizzato nell'industria della gomma oltre che nelle industrie delle vernici, plastiche, fibre e ceramiche (pigmento bianco), in chimica come catalizzatore.

Individuazione delle migliori tecnologie di depurazione

BOD

I processi normalmente utilizzati per la rimozione del BOD derivano dagli impianti di trattamento delle acque di scarico urbane.

Sedimentazione. Tale processo consente una "sgrossatura" del 20-30 % del BOD presente. L'effluente transita a bassa velocità in una vasca opportunamente dimensionata, ove avviene la sedimentazione dei solidi sospesi presenti in forma decantabile. Parte di questi solidi sospesi è biodegradabile ed è quindi una frazione del BOD totale dello scarico.

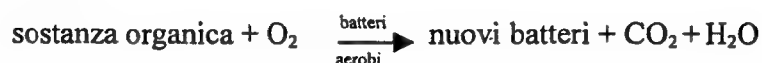
Flocculazione chimica. Il processo di sedimentazione precedentemente considerato è in grado di rimuovere, in tempi ragionevoli, particelle fino alle dimensioni di 0,20 mm. Per andare oltre i rendimenti consentiti dalla semplice sedimentazione, occorre condizionare con agenti chimici le particelle sospese di tipo non decantabile (ottenendo la rimozione anche di parte dei colloidi) per costringerle ad aggregarsi fra di loro e di raggiungere quindi le dimensioni necessarie per una precipitazione verso il basso.
I principali tipi di flocculanti sono:

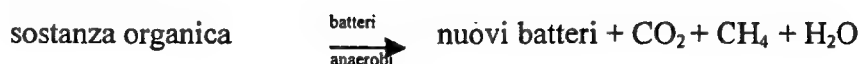
Solfato di Alluminio $Al_2(SO_4)_3 18 H_2O$: lavora da pH 5 a pH 7.
Policloruro di Alluminio (o cloruro basico di Alluminio), con potere coagulante superiore al Solfato di Alluminio e attivi da pH 5 a 10.
Alluminato di sodio $Na_2Al_2O_4$, spesso usato in unione con il solfato di alluminio (poco diffuso)
Cloruro ferrico $FeCl_3 6 H_2O$, sottoprodotto del decappaggio delle lamiere di ferro con HCl, ha un potere coagulante migliore di quello del solfato di alluminio, agisce da pH 4 a 10; ha però lo svantaggio di essere molto corrosivo.
Solfato ferroso $FeSO_4$ 7 H_2O, sottoprodotto del decappaggio delle lamiere di ferro con H_2SO_4, agisce da pH 8 a 11; ha però lo svantaggio di non poter essere utilizzato con i liquami urbani contenenti sostanze riducenti perché precipita come idrossido ferroso, solubile in acqua.
Clorosolfato ferrico, miscela di $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ e Cl_2 disciolto che si ottiene trattando il solfato ferroso con cloro.
Polielettroliti organici, polimeri organici solubili in acqua, caratterizzati dalla presenza di gruppi idrolizzabili lungo la catena; si usano spesso in aggiunta ai normali coagulanti in quantità intorno a 1 ppm.

Con questi tipi di intervento è possibile rimuovere il BOD presente fino al 40-50% del totale

Trattamento biologico a fanghi attivi. Con processi biologici naturali di autodepurazione, ad opera dei batteri, il materiale organico subisce una progressiva demolizione con formazione di composti stabili minerali. Negli impianti di depurazione questi processi biologici vengono opportunamente accelerati e controllati ottenendo un trattamento in continuo di mineralizzazione, più o meno spinta, a seconda dei casi e delle necessità, degli inquinanti organici.
Il processo a fanghi attivi è un trattamento di tipo aerobico condotto in vasche areate costantemente (vasche di ossidazione) in cui è mantenuta in sospensione per agitazione una elevatissima popolazione batterica agglomerata in fiocchi (fanghi attivi), alimentata regolarmente con lo scarico da trattare. L'intimo contatto dello scarico con i fanghi attivi accelera le reazioni biologiche di demolizione, mentre i fiocchi favoriscono parallelamente fenomeni di flocculazione e conglobamento meccanico del materiale disperso nel liquido, ormai depurato.

Questo tipo di processo può essere aerobico oppure anaerobico a seconda del tipo di batteri che intervengono.
I batteri aerobi sono quelli che utilizzano, come accettore dell'idrogeno liberato dalle reazioni ossidative di tipo enzimatico, l'ossigeno libero presente nell'acqua secondo la reazione qualitativa:

$$\text{sostanza organica} + O_2 \xrightarrow[\text{aerobi}]{\text{batteri}} \text{nuovi batteri} + CO_2 + H_2O$$

Sono detti invece anaerobi i batteri che si sviluppano in assenza di ossigeno libero sfruttando come accettore di idrogeno l'ossigeno combinato nelle molecole organiche, il carbonio, l'azoto e lo zolfo:

$$\text{sostanza organica} \xrightarrow[\text{anaerobi}]{\text{batteri}} \text{nuovi batteri} + CO_2 + CH_4 + H_2O$$

Occorre evidenziare come la maggior parte dei batteri presenti possa comportarsi nell'uno o nell'altro modo a seconda delle condizioni in cui viene a trovarsi (batteri facoltativi).

I rendimenti di tali processi, in impianti opportunamente dimensionati, sono dell'80-90%, ed il tipo di trattamento da utilizzare è funzione della concentrazione di BOD presente: per concentrazioni fino a 2000-3000 mg/litro è preferibile per convenienza e rapidità utilizzare processi aerobici, mentre per valori superiori a 3000 mg/litro, la digestione anaerobica risulta senz'altro meno dispendiosa.

Occorre ricordare che questo tipo di processo dà origine a fanghi più o meno stabilizzati che è necessario trattare in modo opportuno.

Per ottenere un abbattimento del BOD non inferiore al 90% sono necessarie dalle 8 alle 15 ore di aerazione e mantenere il carico spaziale di BOD – cioè il carico organico per m^3 di bacino di ossidazione per ora – non superiore a 1 kg/m^3 giorno.

Utilizzando un sistema a due stadi si può raggiungere una rimozione del BOD pari all'85%~95% già nel primo stadio e un BOD effluente < 10mg/l. Il primo stadio lavora con un valore di BOD pari a 10-20 kg BOD/m^3 die, alla temperatura di 38-42°C e ad una velocità di reazione biochimica relativamente alta, a causa dell'alto carico organico. Nel secondo stadio, invece, i solidi sospesi e il carico organico sono molto bassi e la qualità dell'effluente è eccellente.

Letti percolatori. I letti percolatori realizzano la cosiddetta filtrazione biologica; infatti sono costituiti da uno strato di pietrisco, di altezza sull'ordine di qualche metro, sul quale viene fatto percolare il liquame.
Contrariamente al processo a fanghi attivi, i cui batteri sono in sospensione nel liquame, la pellicola è fissata alla superficie dei ciottoli di riempimento, mentre è il liquame che scorre sullo strato batterico depurandosi. Il contatto tra colonie e materiale da rimuovere avviene in questo caso tramite il percolare dell'effluente attraverso gli strati di pietrisco su cui, dopo un primo periodo di innesco, va a formarsi uno strato di batteri che digerisce il materiale con cui viene a contatto. Le condizioni aerobiche sono assicurate dal passaggio di aria attraverso gli interstizi fra ciottolo e ciottolo. La circolazione d'aria è mantenuta sfruttando le correnti naturali ascendenti o discendenti generate dalla differenza di temperatura tra ambiente esterno e liquame interno.
La pezzatura del materiale di riempimento deve essere compresa tra i 4 ed i 6 cm di diametro, che risulta un buon compromesso tra superficie specifica di contatto e indice di vuoto per mantenere una buona areazione. Ottimi risultati si ottengono con riempimenti di materiale plastico che uniscono alla leggerezza l'elevata superficie specifica e consentono di raggiungere altezze del letto fino a 10 metri.
L'effluente, per aumentare il rendimento del processo; viene fatto passare più volte tra le colonie batteriche consentendo una rimozione pari all'80-90% con costi ragionevoli.

Biodischi. Costruttivamente l'unità è formata da una serie di dischi, di diametro variabile da 1 a tre metri, calettati su di un albero orizzontale messo in rotazione da un motoriduttore, immersi per il 40% del diametro in una vasca rettangolare in cui scorre il liquame.
I dischi in genere sono costituiti di materiale plastico leggero quale polistirolo espanso o polietilene corrugato, ed hanno uno spessore di circa 10 mm e distano mediamente 20-30 mm l'uno dall'altro. Il numero dei dischi può arrivare a 180-200 dischi per ogni unità.
La pellicola batterica (circa 1-3 mm di spessore) si forma su di un supporto rigido - il disco - che si immerge, ruotando, nel liquame da depurare.
Il principio di rimozione del BOD è il medesimo dei percolatori mentre il meccanismo di areazione è operato dall'alternanza delle fasi di immersione-emersione nella rotazione del disco. Il movimento relativo tra liquame e disco provoca il continuo distacco della

pellicola biologica che costituisce un fango a fiocchi con ottime caratteristiche di sedimentabilità.
L'efficienza di questo sistema può raggiungere il 95% di BOD rimosso.

Impianti combinati. Gli stabilimenti petrolchimici producono acque di scarico che contengono sostanze organiche e sostanze in sospensione e in dispersione, quindi il sistema di trattamento è basato su processi di precipitazione con aggiunta di agenti flocculanti e su ossidazione biologica delle sostanze organiche.
I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

BOD_5 in ingresso mg/l	BOD_5 in uscita mg/l	Efficienza di rimozione (%)
250-600	21	92-97

Negli stabilimenti chimici la natura degli effluenti è diversa a seconda dei cicli lavorativi; i processi di trattamento sono generalmente basati su neutralizzazione e coagulazione con una sedimentazione primaria e su un trattamento biologico per la demolizione delle sostanze organiche, seguito da una sedimentazione secondaria.
Le condizioni operative sono le seguenti:

Condizioni operative	Valori medi
Carico organico	2,8 kg BOD_5/m^3 die
Consumo di O_2	2,8 kg O2 /kg BOD_5 rimosso
Consumo di nutrienti	P 4 g/kg BOD_5 rimosso N 25 g/kg BOD_5 rimosso
Riciclo fanghi	225% max
Esubero fanghi	0,45 kg solidi sospesi/kg BOD_5

I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

BOD_5 in ingresso g/m^3	BOD_5 in uscita g/m^3	Efficienza di rimozione (%)
1200	<50	96

Conclusioni
Un impianto che effettua un trattamento basato su processi di precipitazione con aggiunta di agenti flocculanti e su ossidazione biologica delle sostanze organiche può raggiungere un livello di BOD effluente di 20 mg/l. Per ottenere valori minori (<10 mg/l) bisogna ricorrere ad un sistema a più stadi.

Azoto disciolto

L'azoto ed i suoi composti vengono normalmente trattati nella linea di depurazione delle acque dal BOD per arrivare ad ottenere rimozioni fino al 20-30% con trattamenti convenzionali.

Sedimentazione primaria. L'effluente transita a bassa velocità in una vasca opportunamente dimensionata, ove avviene la sedimentazione dei solidi sospesi presenti in forma decantabile. Attraverso questo stadio del trattamento è possibile raggiungere rimozioni fino al 10-15%.

Flocculazione chimica. Il processo di sedimentazione precedentemente considerato è in grado di rimuovere, in tempi ragionevoli, particelle fino alle dimensioni di 0,20 mm. Per andare oltre i rendimenti consentiti dalla semplice sedimentazione, occorre condizionare con agenti chimici le particelle sospese di tipo non decantabile (ottenendo la rimozione anche di parte dei colloidi) per costringerle ad aggregarsi fra di loro e raggiungere quindi le dimensioni necessarie per una precipitazione verso il basso.
La rimozione di gran parte dei solidi sospesi in questa fase (fino al 95%) porta con sé una piccola parte dell'azoto disciolto, con rendimenti intorno al 15-20%.

Trattamento biologico a fanghi attivi. Con processi biologici naturali di autodepurazione, ad opera dei batteri, il materiale organico subisce una progressiva demolizione con formazione di composti stabili minerali. Negli impianti di depurazione questi processi biologici vengono opportunamente accelerati e controllati ottenendo un trattamento in continuo di mineralizzazione, più o meno spinta, a seconda dei casi e delle necessità, degli inquinanti organici.
Il processo a fanghi attivi è un trattamento di tipo aerobico condotto in vasche areate costantemente (vasche di ossidazione) in cui è mantenuta in sospensione per agitazione una elevatissima popolazione batterica agglomerata in fiocchi (fanghi attivi), alimentata regolarmente con lo scarico da trattare. L'intimo contatto dello scarico con i fanghi attivi accelera le reazioni biologiche di demolizione, mentre i fiocchi favoriscono parallelamente fenomeni di flocculazione e conglobamento meccanico del materiale disperso nel liquido, ormai depurato.
La sintesi cellulare alla base di questo tipo di processo, studiato al fine di ottenere il massimo rendimento nella rimozione del BOD, comporta una parallela rimozione dell'azoto fino al 30% dell'azoto totale presente (TKN = concentrazione di azoto organico ed ammoniacale).
Questa percentuale è data dal solo utilizzo batterico per la formazione di nuove cellule, secondo il rapporto:

$$BOD_5 : N : P = 100 : 5 : 1$$

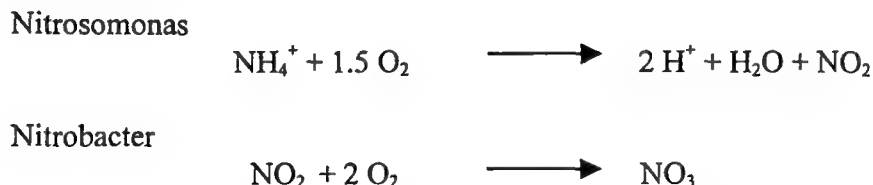
Nitrificazione. Per nitrificazione si intende l'ossidazione dei composti inorganici dell'azoto allo stato ridotto, svolta da batteri autotrofi, in grado cioè di utilizzare per la

sintesi cellulare carbonio inorganico (CO_2) e di trarre l'energia necessaria alla crescita ed al metabolismo dall'ossidazione di composti inorganici quali ammoniaca e nitriti.
Le tipologie batteriche impiegate più comunemente sono il Nitrosomonas per l'ossidazione di ammoniaca e nitriti ed il Nitrobacter per l'ossidazione di nitriti e nitrati secondo le seguenti reazioni:

Nitrosomonas

$$NH_4^+ + 1.5\ O_2 \longrightarrow 2\ H^+ + H_2O + NO_2$$

Nitrobacter

$$NO_2 + 2\ O_2 \longrightarrow NO_3$$

Complessivamente le reazioni di ossidazioni dell'ammoniaca e dei nitrati risultano:

$$NH_4^+ + 2\ O_2 \longrightarrow NO_3 + 2\ H^+ + H_2O$$

Tale processo richiede una notevole disponibilità di ossigeno libero per portare alla completa ossidazione. La nitrificazione può avvenire secondo due schemi alternativi:

Processo ossidativo monostadio: la fase aerobica comporta sia l'ossidazione dell'azoto ammoniacale ed organico, sia la rimozione del substrato organico biodegradabile (per la riduzione del BOD), ad opera di popolazione batterica mista. Buoni risultati si ottengono per bassi valori del rapporto tra substrato e microrganismi.

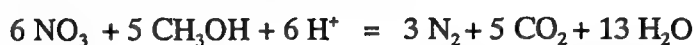
Processo ossidativo a due stadi: il primo stadio è rivolto alla sola rimozione del BOD in modo da ottenere in uscita un più basso rapporto BOD/TKN in grado di favorire nel secondo stadio una presenza più rilevante di batteri nitrificanti e quindi una ossidazione migliore.

Denitrificazione. In condizioni anossiche i batteri sono in grado di utilizzare come accettori di elettroni risultanti dalla loro sintesi i nitrati ed i nitriti. E' per questo motivo che sviluppando un ambiente privo di ossigeno è possibile trattare un effluente precedentemente nitrificato per arrivare ad una elevata rimozione dell'azoto, a patto di avere concentrazioni di substrato carbonioso, anche il BOD stesso, sufficienti a garantire il fabbisogno del metabolismo batterico.
Facendo riferimento, per esempio, ad un substrato costituito da metanolo (CH_3OH), come donatore di elettroni, le reazioni dissimilative possono essere così espresse:

$$6\ NO_3 + 2\ CH_3OH = 6\ NO_2 + 2\ CO_2 + 4\ H_2O$$

$$6\ NO_2 + 6\ H^+ + 3\ CH_3OH = 3\ N_2 + 3\ CO_2 + 9\ H_2O$$

Se la denitrificazione viene condotta in presenza di una sufficiente quantità di substrato organico, non si riscontra un'apprezzabile formazione di nitriti. Il processo può quindi essere schematicamente espresso come:

$$6\ NO_3 + 5\ CH_3OH + 6\ H^+ = 3\ N_2 + 5\ CO_2 + 13\ H_2O$$

Con questo tipo di trattamento il rendimento di rimozione dell'azoto organico e ammoniacale si aggira intorno al 70-80%.

Conclusioni
La migliore tecnologia per l'abbattimento dell'azoto è il trattamento biologico, che permette di ottenere concentrazioni all'effluente < 10 mg/l.

Fosforo totale

Sedimentazione primaria. Attraverso questo stadio del trattamento, già descritto in precedenza, è possibile raggiungere rimozioni fino al 10-15%.

Trattamento biologico a fanghi attivi. La sintesi cellulare alla base di questo tipo di processo, studiato al fine di ottenere il massimo rendimento nella rimozione del BOD, comporta una parallela rimozione del fosforo con una percentuale del 15-25%.
Questa percentuale è data dal solo utilizzo batterico per la formazione di nuove cellule, secondo il rapporto:

$$BOD_5 : N : P = 100 : 5 : 1$$

Esiste, tuttavia, la possibilità di ottenere una rimozione del fosforo per via biologica assai superiore a quella connessa con il semplice metabolismo cellulare. È stato riscontrato, infatti, che l'inserzione di una zona anaerobica a monte del reattore aerobico consente di selezionare una popolazione batterica fosforo-accumulante, capace di immagazzinare all'interno delle cellule carbonio organico (sotto forma di poli-idrossibutirrato) in anaerobiosi e di utilizzare questo accumulo per la sintesi cellulare nella successiva fase aerobica. L'energia per lo stoccaggio è fornita, nella zona anaerobica, dall'idrolisi di catene di polifosfati intracellulari. Durante la fase di crescita aerobica l'energia disponibile è utilizzata anche per risintetizzare le catene interne di polifosfati. Attraverso questo meccanismo i batteri fosforo accumulanti sono capaci, pertanto, di rilasciare fosforo in soluzione durante la fase anaerobica, per riprendere poi il fosforo dalla soluzione nella fase aerobica. Si ottiene, come risultato netto, un fango biologico che ha un contenuto di fosforo assai più elevato di quello normalmente riscontrabile nei fanghi attivati e, conseguentemente, la rimozione del fosforo ottenibile tramite l'allontanamento della corrente dei fanghi di spurgo è assai superiore a quella conseguibile con processi biologici tradizionali.

Precipitazione chimica. Va osservato che sia il fosforo organico che i polifosfati sono rapidamente idrolizzabili a fosfati inorganici nei reattori di ossidazione biologica, di conseguenza le uniche forme di fosforo organico che si trovano a valle di un trattamento

biologico sono legate alla presenza di solidi sospesi, mentre gli ortofosfati sono praticamente l'unica forma in soluzione.
La possibilità di rimuovere il fosforo risiede principalmente nel fatto che questo elemento è presente in gran parte sotto forma di anioni in grado di combinarsi con cationi bi- e trivalenti per dare fosfati insolubili.
In pratica si utilizzano sali di ferro (ione ferroso, Fe^{2+}, e ferrico Fe^{3+}), di alluminio (Al^{3+}) e di calcio (Ca^{2+}) che, esercitando anche un'azione flocculante, permettono di rimuovere anche una notevole aliquota di solidi sospesi cui per lo più sono associate le altre forme di fosforo. I rendimenti con sali di alluminio, sali di ferro, calce sono dell'80%.

Adsorbimento su allumina. Interessanti risultati si sono avuti con letti di allumina, i quali consentono anche il recupero del materiale. Il processo è favorito dalla notevole superficie specifica del supporto (300 m^2/g) ottenuta trattando il materiale a 600°C. In queste condizioni è stato possibile passare da 0.5 mg/l P a **0.03 mg/l P** (rendimento del 99%). Il processo è diviso in tre fasi, che consistono in un primo assorbimento del fosforo su letto granulare di allumina attivata a 600 °C, in seguito rigenerato tramite NaOH (fase II), e recupero (fase III) del fosfato dal liquido di rigenerazione tramite $Ca(OH)_2$.

Conclusioni
La migliore tecnologia per l'abbattimento del fosforo è il trattamento biologico (<1 mg/l), seguito eventualmente da adsorbimento su allumina (< 0.05 mg/l).

Cloro residuo

L'unica tecnologia disponibile per la rimozione del cloro residuo consiste nell'utilizzo dei carboni attivi.
I carboni attivi granulari (GAC) sono in grado di rimuovere una vasta gamma di composti. Si può considerarlo un trattamento terziario o avanzato per l'eliminazione di quegli inquinanti che passano le altre fasi di abbattimento; i parametri di controllo sono innanzitutto il tempo di contatto e le caratteristiche fisiche specifiche del carbone utilizzato.
Come materiali adsorbenti si utilizzano carboni, silicoalluminati, SiO_2, polimeri ed altri prodotti con una grande superficie specifica. L'acqua da trattare viene passata su letti di materiale adsorbente oppure mescolata con questo e poi filtrata. Generalmente si usano colonne riempite con il materiale granulare, oppure si fa passare l'acqua su filtri contenenti uno strato di adsorbente.
Per rigenerare l'adsorbente, si usano tecniche diverse: nella rigenerazione si ha generalmente un decadimento della capacità di adsorbimento, sia perché non tutte le sostanze vengono restituite, sia perché vi sono delle reazioni di ossidazione, clorazione, ecc. e perché si altera la porosità e la struttura dei granuli, anche per rotture degli stessi.
I carboni vengono di solito rigenerati per trattamento termico, per *stripping* con vapore o per eluizione con solventi.

Non ha senso parlare di limiti di scarico accettabili, in quanto il già citato Decreto 9 febbraio 1999 stabilisce di bandire l'utilizzo del cloro gas e dell'ipoclorito di sodio, sia per la disinfestazione degli scarichi che come agente "antifouling" nei circuiti di raffreddamento entro il 31 dicembre 1999.

Fluoruri

Precipitazione con calce. Il fluoruro di calcio ha la sua teorica massima solubilità approssimativamente a 8 mg/l di fluoruro per una concentrazione di calcio stechiometrica (34 mg/l). Di conseguenza 24 ore di contatto con calce portano ad una riduzione di fluoruri prossima al limite teorico di **8 mg/l**. Per questo motivo il refluo da trattare viene addizionato con calce in ragione della sua concentrazione di fluoro di partenza. La separazione avviene per precipitazione di fluoruro di calcio che, depositandosi, può essere separato in forma solida. In presenza di magnesio si sono riscontrate rimozioni più accentuate, probabilmente a causa dei fenomeni di adsorbimento dei fluoruri sui fiocchi di idrossido di magnesio. In questo caso si riescono a raggiungere valori inferiori a **1 mg/l**.

Trattamento con solfato di alluminio. Per acque a bassa durezza con contenuti inferiori a 3,6 mg/l di ione fluoruro, una semplice addizione di allume, più piccole quantità di calce per il controllo del pH, porta a una riduzione dei fluoruri pari a 1 mg/l. Il processo avviene anche in questo caso per precipitazione e sedimentazione, come nel trattamento con calce.

Contatto su letti di allumina. In questo caso il refluo passa attraverso un letto di allumina che blocca nella sua matrice gli ioni fluoruro. Si tratta di un comune processo di scambio ionico, che risulta vantaggioso solo per contenuti di fluoruri non eccessivi (10-20 mg/l) altrimenti l'elevato numero dei cicli di rigenerazione del letto di allumina comporterebbe una spesa troppo onerosa. Per questo motivo è da considerarsi un processo di raffinazione, con una resa del 90-95% (fluoruri in uscita **0.5-1.5 mg/l**).

Scambio ionico con zeoliti. Il processo di scambio ionico con zeoliti naturali o sintetiche può essere considerato un'ulteriore aggiunta di resa al contatto su letti di allumina, in quanto un letto completamente realizzato con zeoliti comporterebbe oneri troppo gravosi. E' quindi un processo che raffina ulteriormente un refluo già in precedenza trattato, portando a rendimenti del 90-95%, come per l'allumina, ma con reflui leggermente più concentrati (20-30 mg/l).

Conclusioni

La migliore tecnologia per l'abbattimento dei fluoruri è la precipitazione con calce (<10 mg/l), seguita da una raffinazione mediante trattamento su letti di allumina (< 1 mg/l).

Fenoli

Ossidazione chimica

Ossidazione con permanganato. Il potere ossidante del permanganato di potassio ($KMnO_4$) varia con il pH della soluzione; entro valori di pH compresi tra 3 e 11.5, l'ossidante si riduce a MnO_2, insolubile, il quale deve essere allontanato. L'ossidazione dei composti organici procede più velocemente in condizioni basiche e attacca soprattutto alcuni gruppi funzionali, come i doppi e tripli legami (in qualche caso, gli anelli aromatici, presenti ad esempio nei fenoli).
La reazione con i fenoli distrugge l'anello aromatico, conducendo alla formazione di catene alifatiche lineari, le quali possono essere a loro volta ossidate a CO_2 e acqua.
In 10 minuti a temperatura ambiente, circa il 90% del fenolo viene ossidato, mentre per assicurare una completa distruzione il tempo di reazione è di circa 2-3 ore.

Ozono. Per scarichi contenenti, come inquinante specifico, sostanze fenoliche a medi livelli di concentrazione, l'ossidazione tramite ozono può consentire buone rese di rimozione, anche nell'ordine del 95%. Il processo avviene tramite la diffusione in vasca di ozono partendo dal fondo, che risalendo verso la superficie esplica la sua funzione ossidante. Tuttavia, il processo appare forse troppo costoso se paragonato alle attuali alternative per la rimozione dei fenoli.
Questo trattamento è stato in grado di rimuovere 3.000 mg/l di fenoli da un'acqua di scarico in meno di 12 minuti mediante flocculazione chimica seguita da ozonizzazione catalitica.

Ossidazione catalitica in letto percolatore. Inviando in un letto percolatore, concettualmente simile per forma a quelli usati per trattamenti biologici, un refluo con concentrazioni medie di fenoli (tra 500 e 10.000 mg/l), l'ossidazione delle sostanze inquinanti avviene con rese soddisfacenti se si adottano catalizzatori a base di rame e silice o rame e alluminio. L'ossidante è rappresentato da una corrente ascendente di aria riscaldata a 140 °C, in controcorrente con il refluo; una aggiunta di bicarbonato consente di controllare il pH del refluo, evitando così una rapida perdita di attività dei catalizzatori.

Trattamento fotocatalitico. Rimozioni efficaci di parecchie sostanze organiche tossiche e/o non biodegradabili, tra cui appunto i fenoli, si ottengono dal trattamento fotocatalitico con TiO_2 e raggi UV. La degradazione dei fenoli in sospensione acquosa è funzione del tempo di esposizione ai raggi: la degradazione appare non lineare, probabilmente per i composti intermedi che si vengono a formare, sensibilmente meno foto-reattivi della sostanza originale. Aggiungendo H_2O_2 all'effluente, si ottengono degradazioni più rapide (tempi ridotti della metà). Dopo una prima fase di degradazione (durata 2 – 4 ore circa con H_2O_2), avviene una successiva mineralizzazione dei fenoli

nelle successive 8 ore di irradiazione. I rendimenti di rimozione sono dell'85% circa in 8 ore con H_2O_2 .Nella seguente tabella[1], si riportano i valori di rimozione ottenuti con questa tecnica:

Composto	Concentrazione in ingresso (mg/l)	Effluente (mg/l)
2,3-diclorofenolo	815.00	<2
2,4-diclorofenolo	815.00	<2
2,5-diclorofenolo	815.00	<2
2,6-diclorofenolo	815.00	<3

Trattamenti chimico-fisici

Recupero chimico. Il recupero chimico dei fenoli tramite solvente è senz'altro tra i processi economicamente più vantaggiosi, a patto che le concentrazioni in entrata siano sufficientemente elevate, almeno superiori all'1 %.
Per concentrazioni superiori a 2000 mg/l si può operare con benzene fino al raggiungimento di concentrazione in uscita di 100 mg/l e conseguente recupero (rendimento al 95% circa).

Incenerimento. Per soluzioni contenenti fenoli in concentrazioni superiori a 7000 mg/l l'incenerimento può risultare vantaggioso.

Aerazione. L'aerazione, o processo di *stripping,* è basato sul fatto che queste sostanze passano dall'acqua all'aria finché non viene raggiunto l'equilibrio di concentrazione. Il tasso di trasferimento è tanto maggiore quanto maggiore è la distanza dall'equilibrio, quindi l'efficienza del sistema risiede nel far venire in contatto continuamente le acque contaminate con aria relativamente pura. Per ottenere l'obiettivo di massimizzare la velocità di trasporto del contaminante dall'acqua all'aria, la tecnologia migliore consiste in una torre impaccata con un flusso ascendente di aria e un flusso discendente di acqua; esistono alternative meno efficienti come l'aerazione diffusa, l'aerazione superficiale e l'aerazione spray. La percentuale di rimozione dipende dalla costante di Henry del composto da eliminare ed è, comunque, superiore al 99% nel caso delle torri impaccate. Acque di scarico contenenti fenoli in concentrazione iniziale di 5-6 mg/l sono state portate, con questo processo, ad un livello inferiore a 1 mg/l; i gas sono stati successivamente combusti anziché scaricati nell'atmosfera.

---

[1] Da W. Wesley Eckenfelder, Jr. "Industrial Water Pollution Control" – Mc Graw-Hill Int. Ed. (Second Edition)

Adsorbimento su carboni attivi. Il processo di adsorbimento su carboni attivi si basa sull'elevato rapporto superficie/volume proprio di questo tipo di materiale. L'effluente, passando attraverso i micro-canali presenti all'interno dei carboni, cede le macromolecole presenti (e quindi i fenoli) che vengono "bloccate" dalla porosità del supporto. In seguito i carboni "esausti", cioè saturi di sostanza inquinante, possono essere recuperati tramite *stripping* con vapore, generando una soluzione, detta salamoia, molto concentrata che può essere avviata a recupero.
Un processo di questo tipo è in grado di portare un effluente da 2000 mg/l a **0,1 mg/l** di fenoli (rendimento >99%).

Trattamenti biologici

Fanghi attivi. Il trattamento biologico è il solo appropriato per basse concentrazioni, a causa delle proprietà battericide dei fenoli, anche a concentrazioni inferiori allo 0.001%. Rispettando, quindi, questi presupposti (fenoli da 50 a 500 mg/l), si può arrivare a rendimenti del 90% tramite semplice digestione batterica in un normale impianto a fanghi attivi. Tuttavia, è stato sperimentato un particolare tipo di trattamento, illustrato qui di seguito, comunque basato su fanghi attivi, in grado di dare buoni rendimenti anche a concentrazioni maggiori di sostanza inquinante.

Utilizzando fanghi attivi con culture di organismi adattati per la rimozione dei fenoli si è passati da 10.000 mg/l a 100 mg/l con un rendimento del 99%. E' da notare quindi l'elevata concentrazione di fenoli contenuta nello scarico (20 volte superiore a quella concessa per un normale trattamento a fanghi attivi) e l'elevatissimo rendimento del processo.
La percentuale di rimozione biologica è riportata nella seguente tabella, che mette a confronto i risultati ottenuti mediante adsorbimento:

Composto	Concentrazione in ingresso (mg/l)	% rimozione Adsorbimento	% rimozione Biologico
2,4-diclorofenolo	75	-	95.2
2,4,6-triclorofenolo	15	4.2	74.4
Pentaclorofenolo	8	0.6	97.3

Nella seguente tabella sono invece indicati i livelli di inquinante nell'effluente, ottenuto tramite trattamento a fanghi attivi, per i composti biodegradabili:

Composto	Concentrazione in ingresso (mg/l)	Effluente Biologico (µg/l)	Effluente Biologico+Adsorb. (µg/l)
2,4-diclorofenolo	75	3600	
2,4,6-triclorofenolo	15		1283
Pentaclorofenolo	8	170	

Conclusioni

La migliore tecnologia per l'abbattimento dei clorofenoli è il trattamento biologico con microrganismi selezionati, abbinato ad un'eventuale ossidazione chimica (come trattamento successivo, per raggiungere concentrazioni residue molto basse). In queste condizioni si riescono ad ottenere valori di effluente inferiori a **2 mg/l**, mentre aggiungendo una filtrazione con GAC si ottengono valori inferiori di uno o due ordini di grandezza (**0.1 - 0.01 mg/l**).

Solventi organici alogenati

Trattamenti chimico-fisici

Coagulazione e sedimentazione con calce. L'uso di coagulanti e flocculanti per la rimozione degli alogenati organici è funzione della solubilità dei composti stessi. Perciò, i materiali colloidali o quelli che tendono a essere adsorbiti su solidi possono essere rimossi attraverso la coagulazione, la flocculazione e la sedimentazione. Il comportamento di questa famiglia di composti varia dalla totale insolubilità (es. alcuni insetticidi) ad una solubilità molto alta, perciò il metodo può essere applicato solo per la rimozione di quelle sostanze che esistono in forma di particelle discrete o dispersioni colloidali.
I composti organici alogenati a basso peso molecolare, non possono essere rimossi utilizzando questa tecnica, poiché mostrano una scarsa tendenza a legarsi ai solidi. Tuttavia, se vengono sottoposti ad un pretrattamento ossidativo (es. con sali ferrici), possono essere abbattuti. Il meccanismo è duplice: in parte i composti vengono distrutti dall'ossidazione, mentre la restante parte viene rimossa dai fiocchi formati dal composto di ferro ridotto.
In linea di massima, questa tecnica può essere usata come supplemento al trattamento biologico, per ottenere un livello più alto di rimozione.
Utilizzata come processo terziario, la coagulazione con calce ha dimostrato una buona efficienza nella rimozione dei composti alogenati dalle acque di trattamento secondario. Per i PCB, ad esempio, si è osservata una riduzione della concentrazione da una media di 4.8 µg/l nell'effluente secondario a 1.3 µg/l dopo chiarificazione con calce e 0.3 µg/l dopo filtrazione.

Aerazione. L'aerazione o processo di *stripping* è basato sul fatto che queste sostanze passano dall'acqua all'aria finché non viene raggiunto l'equilibrio di concentrazione. Il

tasso di trasferimento è tanto maggiore quanto maggiore è la distanza dall'equilibrio, quindi l'efficienza del sistema risiede nel far venire in contatto continuamente le acque contaminate con aria relativamente pura. Per ottenere l'obiettivo di massimizzare la velocità di trasporto del contaminante dall'acqua all'aria, la tecnologia migliore consiste in una torre impaccata con un flusso ascendente di aria e un flusso discendente di acqua; esistono alternative meno efficienti come l'aerazione diffusa, l'aerazione superficiale e l'aerazione spray. La percentuale di rimozione dipende dalla costante di Henry del composto da eliminare, ed è comunque superiore al 99% nel caso delle torri impaccate. Questa tecnica non distrugge i composti, ma si limita a trasferirli dalla fase liquida a quella aeriforme, causando un impatto negativo sull'atmosfera.

Adsorbimento su carboni attivi. I carboni attivi granulari (GAC) sono in grado di rimuovere una vasta gamma di composti organici naturali e sintetici. Tuttavia la capacità adsorbente rispetto ad alcuni composti, come il triclorometano, è molto bassa e i carboni necessitano spesso di rigenerazione.
Si può considerarlo un trattamento terziario o avanzato per l'eliminazione di quegli inquinanti che passano le altre fasi di abbattimento; i parametri di controllo sono innanzitutto il tempo di contatto e le caratteristiche fisiche specifiche del carbone utilizzato.
Come materiali adsorbenti si utilizzano carboni, silicoalluminati, SiO_2, polimeri ed altri prodotti con una grande superficie specifica. L'acqua da trattare viene passata su letti di materiale adsorbente oppure mescolata con questo e poi filtrata. Generalmente si usano colonne riempite con il materiale granulare, oppure si fa passare l'acqua su filtri contenenti uno strato di adsorbente.
Per rigenerare l'adsorbente, si usano tecniche diverse: nella rigenerazione si ha generalmente un decadimento della capacità di adsorbimento, sia perché non tutte le sostanze vengono restituite, sia perché vi sono delle reazioni di ossidazione, clorazione, ecc. e perché si altera la porosità e la struttura dei granuli, anche per rotture degli stessi.
I carboni vengono di solito rigenerati per trattamento termico, per *stripping* con vapore o per eluizione con solventi.
Nella tabella seguente si riportano i dati della capacità di adsorbimento relativa (in mg/g) dei carboni attivi per alcuni composti organici clorurati.

Composto	Concentrazione superficiale all'equilibrio (mg/g)
Tetracloruro di carbonio	6.2
Tricloroetilene	18.2
Tetracloroetilene	34.5
1,1,1-Tricloroetano	2.0
Cloroformio	1.6
1,2-dicloroetano	2.0
1,3-diclorobenzene	86.4

I problemi correlati a questa tecnica di depurazione sono:
- crescita microbica sui granuli di GAC,
- costi significativi delle operazioni di rigenerazione,
- possibilità di adsorbimento competitivo da parte di altre sostanze con conseguente rilascio del contaminante nell'effluente.

Ossidazione chimica

L'ossidazione chimica ha lo scopo di ridurre i composti organici tossici e refrattari rimasti dopo il trattamento secondario. Spesso può avere effetti concomitanti favorevoli, come la deodorazione degli scarichi, ma la sua efficienza è limitata dal consumo di ossidante ad opera della complessa matrice organica delle acque di scarico. I costi di questa tecnica diventano quindi non tollerabili, tranne quando si è in presenza di una specifica sostanza tossica che viene di preferenza attaccata dall'ossidante.
In alcuni casi, inoltre è possibile che i prodotti dell'ossidazione siano più dannosi delle sostanze che sono state rimosse (es. la clorazione delle acque può generare composti clorurati di alta tossicità).
A seguire si riportano le principali tecniche di ossidazione utilizzabili; la maggior parte degli studi si è concentrata sull'uso dell'ozono, anche abbinato all'UV, mentre per le altre non sono ancora chiari i meccanismi di azione e le effettive possibilità.

Permanganato. Il potere ossidante del permanganato di potassio ($KmnO_4$) varia con il pH della soluzione; entro valori di pH compresi tra 3 e 11.5, l'ossidante si riduce a MnO_2, insolubile, il quale deve essere allontanato. L'ossidazione dei composti organici procede più velocemente in condizioni basiche e attacca soprattutto alcuni gruppi funzionali, come i doppi e tripli legami (in qualche caso, gli anelli aromatici, p.es. i fenoli).
Sebbene il permanganato non riesca a rompere i legami carbonio-alogeno, è in grado di ossidare alcuni composti alogenati (es. clorobenzene e cloroetilene) attaccando gli altri gruppi funzionali sensibili. Inoltre, i prodotti dell'ossidazione con permanganato possono essere dealogenati successivamente.

Biossido di cloro. Il biossido di cloro (ClO_2) viene usato al posto del cloro come disinfettante, perché non induce reazioni secondarie che portano alla formazione di composti tossici e refrattari (es. clorofenoli).
Trattandosi di un gas instabile deve essere preparato *in situ* attraverso la reazione del clorito di sodio con cloro gassoso:

$$2\,NaClO_2 + Cl_2 \;=\; 2ClO_2 + 2\,NaCl$$

Non viene utilizzato spesso per la depurazione degli scarichi industriali, anche perché non è chiaro il meccanismo di reazione e si sono evidenziati sottoprodotti tossici in alcuni casi.

Perossido di idrogeno. Il perossido di idrogeno (H_2O_2) è scarsamente utilizzato per il trattamento delle acque di scarico; ha trovato qualche applicazione l'utilizzo combinato di perossido di idrogeno e catalizzatore a base di sali di ferro per la depurazione di effluenti secondari; in questo caso, la riduzione del COD (richiesta chimica di ossigeno) nell'effluente è stata al massimo del 73.5%, inoltre si richiede un intervallo di pH molto ristretto tra 3 e 5.
Migliori risultati si sono ottenuti unendo il perossido di idrogeno alla radiazione UV, potendo utilizzare intervalli di pH più ampi e temperature di reazione inferiori; inoltre, non si hanno reazioni secondarie che consumino l'ossidante.
Studi più recenti hanno mostrato la possibilità di utilizzare la combinazione di perossido di idrogeno e radiazione UV per distruggere composti organici refrattari.

Ozono. Allo stato attuale, la maggior parte degli studi e delle applicazioni pratiche dei metodi di ossidazione chimica riguarda l'utilizzo di ozono e di sistemi abbinati ozono/UV
L'ozono (O_3) è un ossidante molto potente e reagisce con la maggioranza dei gruppi funzionali organici; inoltre, non impartisce odori alle acque di scarico e, in genere, non produce composti più tossici e refrattari di quelli da rimuovere. Infine, può essere utilizzato come pretrattamento ossidante prima di altri trattamenti, per esempio quelli biologici, perché i prodotti dell'ozonizzazione sono di solito più biodegradabili dei loro precursori.
Purtroppo, la scala di reattività dei composti organici con l'ozono, dovuta al meccanismo di attacco elettrofilo da parte della molecola di O_3 è la seguente:

1. olefine
2. fenantrene
3. naftalene
4. antracene
5. benzeni sostituiti
6. benzeni
7. alifatici saturi sostituiti
8. alifatici insaturi sostituiti/ trialometani

Inoltre, il gruppo ^{-}Cl disattiva l'anello aromatico rispetto all'attacco elettrofilo, rallentando la reazione con ozono. Quindi, non tutti i composti alogenati possono essere trattati con questo metodo; nella seguente tabella si riportano i risultati su diversi substrati.

Composto	**Velocità relativa**
Cloroformio	Reagisce con O3/UV, non reattivo all'ozono

1,2-dicloroetilene	Veloce
Tricloroetilene	Molto lenta
Tetracloroetilene	Non reagisce
Clorobenzene	Intermedia

Trattamenti biologici

Gli alogenati organici sono generalmente considerati tossici per la popolazione batterica e non biodegradabili. Tuttavia, studi recenti hanno dimostrato come la popolazione microbiologica possa adattarsi eliminando la tossicità di questi composti e in molti casi i composti organici alogenati possono essere degradati dai microrganismi. La percentuale di rimozione biologica è riportata nella seguente tabella, che mette a confronto i risultati ottenuti mediante *stripping* o adsorbimento:

Composto	Concentrazione in ingresso (mg/l)	% rimozione Stripping	% rimozione Adsorb.	% rimozione Biologico
Cloruro di metilene	180	8.0		91.7
1,2-dicloroetano	258	99.5		
1,1,1-tricloroetano	118	100.0		
1,1,2,2-tetracloroetano	201	93.5		
1,2-dicloropropano	182	99.9		
Tricloroetilene	95	65.1	0.8	33.8
Cloroformio	35	19.0	1.2	78.7
Tetracloruro di carb.	19	33.0	1.4	64.9
1,2-dicloroetilene	29	37.0		62.0
Esacloroetano	4		0.4	87.1

Nella seguente tabella sono invece indicati i livelli di inquinante nell'effluente, ottenuto tramite trattamento a fanghi attivi, per i composti biodegradabili:

Composto	Concentrazione in ingresso (mg/l)	Effluente, µg/l Stripping	Effluente, µg/l Biologico + stripping	Effluente, µg/l Biologico +adsorb
Cloruro di metilene	180		510	
1,2-dicloroetano	258	3700		
1,1,1-tricloroetano	118	1600		
1,1,2,2-tetracloroetano	201	11000		
1,2-dicloropropano	182	1800		
Tricloroetilene	95		210	
Cloroformio	35		200	
Tetracloruro di carb.	19		130	
1,2-dicloroetilene	29		278	
Esacloroetano	4			391

Si può notare che i composti rimossi con il solo stripping si presentano in concentrazioni alte nell'effluente.
I limiti ottenibili con questa tecnologia variano a seconda del tipo di composto. Le seguenti tabelle riportano i risultati di due studi, uno svolto dalla Roe Industrial Service Corporation su 40 depuratori pubblici, l'altro dall'EPA in collaborazione con la Chemical Manufacturers Association; il risultato mostra che i composti alogenati vengono effettivamente rimossi per via biologica.

Roe Industrial Service Corporation

Composto	Concentrazione in ingresso (µg/l)	Effluente (µg/l)	% rimozione
Cloruro di metilene	38	20	56
Cloroformio	7	2	62
1,2-*trans*-dicloroetilene	2	1	99
1,1,1-tricloroetano	29	20	94
Tricloroetilene	28	2	97
Tetracloroetilene	23	20	85

I valori delle concentrazioni in ingresso sono le medie dei valori dei 40 depuratori, i valori dell'effluente sono i valori minimi ottenuti nel 50% dei depuratori; le percentuali di rimozione sono le minime percentuali ottenute.

EPA/CMA

Composto	Concentrazione in	Effluente,	% rimozione
	ingresso (µg/l)	(µg/l)	
Cloruro di metilene	17	9	47
Cloroformio	348	13	96
Tetracloruro di carbonio	51	-	100
1,2-dicloroetano	524	9	98
1,2-dicloropropano	138	7	95

Le rese della trasformazione biochimica aumentano in presenza di tensioattivi, o quando la reazione viene innescata mediante l'aggiunta di composti aromatici (toluene o fenoli), mediante il fenomeno del cometabolismo.

Altre tecniche e conclusioni

Le tecniche più avanzate, come l'ultrafiltrazione, i setacci molecolari, le resine a scambio ionico, l'osmosi inversa, non sembrano offrire per ora valide alternative alle tecniche esposte più sopra.
Sono per ora a livello sperimentale le tecniche di distruzione sonochimica (mediante sonolisi, ossia irradiazione con onde sonore generate da una fonte di ultrasuoni), applicabili a composti come il cloroformio, il cloruro di metilene, il tetracloruro di carbonio, il tricloroetilene e il percloroetilene, l'1,2-dicloroetano. Per il tricloroetilene si è osservata una eliminazione del 90% in pochi minuti.
Altri studi hanno dimostrato l'efficienza dei sistemi elettrolitici, tuttavia difficilmente applicabili su larga scala.

In conclusione, la migliore tecnologia per l'abbattimento dei solventi organici alogenati sembra essere il trattamento biologico, abbinato ad un'eventuale ossidazione chimica (come pretrattamento o trattamento terziario). Con questa tecnologia, si possono raggiungere livelli nell'effluente inferiori a **20 µg/l**.

Composti organici aromatici

Le tecnologie di depurazione degli scarichi dai cosiddetti BTX (Benzene, Toluene e Xileni) sono essenzialmente di tre tipi:

- Trattamenti biologici
- Ossidazione chimica
- Adsorbimento tramite carboni attivi o zeoliti

Trattamenti biologici

I composti aromatici sono generalmente considerati tossici per la popolazione batterica e non biodegradabili. Tuttavia, studi recenti hanno dimostrato come la popolazione

microbiologica possa adattarsi eliminando la tossicità di questi composti e in molti casi i composti aromatici possono essere degradati dai microrganismi.
Il tipo di trasformazione subita dall'idrocarburo aromatico dipende dai microrganismi presenti oltre che dalla sua stessa natura.

Ossidazione chimica

L'ossidazione chimica ha lo scopo di ridurre i composti organici tossici e refrattari rimasti dopo il trattamento secondario. Spesso può avere effetti concomitanti favorevoli, come la deodorazione degli scarichi, ma la sua efficienza è limitata dal consumo di ossidante ad opera della complessa matrice organica delle acque di scarico. I costi di questa tecnica diventano quindi non tollerabili, tranne quando si è in presenza di una specifica sostanza tossica che viene di preferenza attaccata dall'ossidante. In alcuni casi, inoltre è possibile che i prodotti dell'ossidazione siano più dannosi delle sostanze che sono state rimosse (es. la clorazione delle acque può generare composti clorurati di alta tossicità).
A seguire si riportano le principali tecniche di ossidazione utilizzabili; la maggior parte degli studi si è concentrata sull'uso dell'ozono, anche abbinato all'UV, mentre per le altre non sono ancora chiari i meccanismi di azione e le effettive possibilità.

Permanganato. Il potere ossidante del permanganato di potassio ($KmnO_4$) varia con il pH della soluzione; entro valori di pH compresi tra 3 e 11.5, l'ossidante si riduce a MnO_2, insolubile, il quale deve essere allontanato. L'ossidazione dei composti organici procede più velocemente in condizioni basiche e attacca soprattutto alcuni gruppi funzionali, come i doppi e tripli legami (raramente gli anelli aromatici).

Biossido di cloro. Il biossido di cloro (ClO_2) viene usato al posto del cloro come disinfettante, perché non induce reazioni secondarie che portano alla formazione di composti tossici e refrattari (es. clorofenoli).
Trattandosi di un gas instabile deve essere preparato *in situ* attraverso la reazione del clorito di sodio con cloro gassoso:

$$2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2 + 2\,NaCl$$

Non viene utilizzato spesso per la depurazione degli scarichi industriali, anche perché non è chiaro il meccanismo di reazione e si sono evidenziati sottoprodotti tossici in alcuni casi.

Perossido di idrogeno. Il perossido di idrogeno (H_2O_2) è scarsamente utilizzato per il trattamento delle acque di scarico; ha trovato qualche applicazione l'utilizzo combinato di perossido di idrogeno e catalizzatore a base di sali di ferro per la depurazione di effluenti secondari; in questo caso, la riduzione del COD (richiesta chimica di ossigeno)

nell'effluente è stata al massimo del 73.5%, inoltre si richiede un intervallo di pH molto ristretto tra 3 e 5.
Migliori risultati si sono ottenuti unendo il perossido di idrogeno alla radiazione UV, potendo utilizzare intervalli di pH più ampi e temperature di reazione inferiori; inoltre, non si hanno reazioni secondarie che consumino l'ossidante.
Studi più recenti hanno mostrato la possibilità di utilizzare la combinazione di perossido di idrogeno e radiazione UV per distruggere composti organici refrattari.

Ozono. Allo stato attuale, la maggior parte degli studi e delle applicazioni pratiche dei metodi di ossidazione chimica riguarda l'utilizzo di ozono e di sistemi abbinati ozono/UV L'ozono (O_3) è un ossidante molto potente e reagisce con la maggioranza dei gruppi funzionali organici; inoltre, non impartisce odori alle acque di scarico e, in genere, non produce composti più tossici e refrattari di quelli da rimuovere. Infine, può essere utilizzato come pretrattamento ossidante prima di altri trattamenti, per esempio quelli biologici, perché i prodotti dell'ozonizzazione sono di solito più biodegradabili dei loro precursori.
La scala di reattività dei composti organici con l'ozono, dovuta al meccanismo di attacco elettrofilo da parte della molecola di O_3 è la seguente:
1. olefine
2. fenantrene
3. naftalene
4. antracene
5. benzeni sostituiti
6. benzeni
7. alifatici saturi sostituiti
8. alifatici insaturi sostituiti/ trialometani

Nella seguente tabella si riportano i risultati su diversi substrati:

Composto	Velocità relativa	Prodotti
Benzene	Lenta	CO_2, ac. Ossalico
Toluene	Intermedia	CO_2, OCCOH, ac. ossalico
Xileni	Veloce	CO_2, OCCOH, ac. ossalico

Trattamenti chimico-fisici

Adsorbimento su carboni attivi. I carboni attivi granulari (GAC) sono in grado di rimuovere una vasta gamma di composti organici naturali e sintetici. Tuttavia la capacità adsorbente rispetto ad alcuni composti è molto bassa e i carboni necessitano spesso di rigenerazione.
Si può considerarlo un trattamento terziario o avanzato per l'eliminazione di quegli inquinanti che passano le altre fasi di abbattimento; i parametri di controllo sono

innanzitutto il tempo di contatto e le caratteristiche fisiche specifiche del carbone utilizzato.
Come materiali adsorbenti si utilizzano carboni, silicoalluminati, SiO_2, polimeri ed altri prodotti con una grande superficie specifica. L'acqua da trattare viene passata su letti di materiale adsorbente oppure mescolata con questo e poi filtrata. Generalmente si usano colonne riempite con il materiale granulare, oppure si fa passare l'acqua su filtri contenenti uno strato di adsorbente.
Per rigenerare l'adsorbente, si usano tecniche diverse: nella rigenerazione si ha generalmente un decadimento della capacità di adsorbimento, sia perché non tutte le sostanze vengono restituite, sia perché vi sono delle reazioni di ossidazione, clorazione, ecc. e perché si altera la porosità e la struttura dei granuli, anche per rotture degli stessi.
I carboni vengono di solito rigenerati per trattamento termico, per *stripping* con vapore o per eluizione con solventi.
In sostituzione dei carboni attivi si possono utilizzare zeoliti naturali o sintetici.

Aerazione. L'aerazione o processo di *stripping* è basato sul fatto che queste sostanze passano dall'acqua all'aria finché non viene raggiunto l'equilibrio di concentrazione. Il tasso di trasferimento è tanto maggiore quanto maggiore è la distanza dall'equilibrio, quindi l'efficienza del sistema risiede nel far venire in contatto continuamente le acque contaminate con aria relativamente pura. Per ottenere l'obiettivo di massimizzare la velocità di trasporto del contaminante dall'acqua all'aria, la tecnologia migliore consiste in una torre impaccata con un flusso ascendente di aria e un flusso discendente di acqua; esistono alternative meno efficienti come l'aerazione diffusa, l'aerazione superficiale e l'aerazione spray. La percentuale di rimozione dipende dalla costante di Henry del composto da eliminare, ed è comunque superiore al 99% nel caso delle torri impaccate.
Questa tecnica non distrugge i composti, ma si limita a trasferirli dalla fase liquida a quella aeriforme, causando un impatto negativo sull'atmosfera.

Nuove tecnologie

In anni recenti, alla depurazione biologica, si sono affiancati una serie di metodi fisici e chimico-fisici che hanno consentito di ampliare le possibilità di trattamento dei reflui acquosi contenenti sostanze organiche inquinanti non biodegradabili o "recalcitranti"
Alcune classi di composti organici, in particolare i composti aromatici, sono tossiche per i microrganismi impiegati nei depuratori biologici e pertanto la loro presenza impedisce il buon funzionamento dell'impianto. In questo caso i reflui abbisognano di trattamenti preliminari di preossidazione, oppure di trattamenti alternativi, come quelli chimico-fisici di ossidazione con ozono, con perossido di idrogeno, o con altre sostanze ossidanti.
Questi processi, però, oltre ad essere costosi, non sempre consentono il raggiungimento delle specifiche di legge. Inoltre, a volte, questi trattamenti possono condurre alla formazione di intermedi di reazione più tossici dell'inquinante iniziale.

L'uso dei carboni attivi non sempre risolve il problema, soprattutto per alcune classi di inquinanti organici e per i microinquinanti in particolare, e in ogni caso ci si limita a trasferire l'inquinante da una fase all'altra senza eliminarlo.

In questi ultimi anni si è andato via via sviluppando, anche se lo sviluppo è ancora confinato a livello di laboratorio o dimostrativo, un nuovo trattamento di tipo chimico-fisico: il processo **fotocatalitico.**
Questo processo è risultato efficace per il trattamento di acque inquinate da composti organici bioresistenti, anche se presenti in tracce: i composti aromatici, come il benzene, vengono completamente mineralizzati con formazione di CO_2, acqua e acidi inorganici
Il processo non richiede temperature elevate, per cui l'apporto energetico è limitato all'alimentazione delle lampade. Nel processo fotocatalitico si utilizza un ossido semiconduttore come attivatore fotocatalitico, il biossido di titanio TiO_2. Questa tecnologia è attualmente in fase sperimentale.

Conclusioni
La migliore tecnologia disponibile per l'abbattimento dei BTX è la biodegradazione preceduta da un'ossidazione chimica (ozono/UV). Per risultati migliori, è possibile effettuare un adsorbimento su GAC o zeoliti come trattamento terziario. Queste tecnologie dovrebbero consentire di raggiungere concentrazioni inferiori agli **0.1 mg/l.**

Metalli

Alluminio

Il principale metodo di rimozione dell'alluminio dalle acque è la precipitazione chimica tramite controllo del pH. A causa del suo comportamento anfotero, l'alluminio è solubile in acqua in corrispondenza a valori alti e bassi di pH, mentre raggiunge il minimo di solubilità a un pH compreso nell'intervallo 5-6. L'alluminio precipita come idrossido, sotto forma di fiocchi che presentano scadenti proprietà di sedimentabilità e di disidratabilità. La scelta del pH ottimale è perciò legata non soltanto al minimo della solubilità, ma anche alle caratteristiche dei fiocchi ottenuti. In genere le migliori condizioni di precipitazione si verificano a valori di pH compresi nel campo 6,5-8,5 e in corrispondenza a tempi di reazione di circa un'ora; è molto importante regolare con gradualità il pH al valore prescelto, così da favorire la precipitazione dell'idrossido in forma cristallina. In ogni caso, per ottenere concentrazioni residue di alluminio intorno a 100 μg/l occorre separare i fiocchi dall'effluente liquido tramite filtrazione.
Concentrazioni residue più basse (intorno a 60 μg/l) si possono ottenere con l'impiego di operazioni a membrana (ultrafiltrazione, osmosi inversa). Meno efficace sembra essere l'uso dello scambio ionico anche a causa di problemi di fouling.

La migliore tecnica disponibile è rappresentata dal processo di precipitazione seguito da filtrazione. Questa tecnica consente di ottenere, in condizioni ottimizzate,

concentrazioni residue di alluminio di circa **100** μg/l. Per ottenere concentrazioni residue più basse occorre far ricorso a operazioni a membrana (ultrafiltrazione seguita da osmosi inversa).

Argento

I trattamenti di rimozione dell'argento sono essenzialmente indirizzati al recupero, in ragione del valore del metallo.
Il recupero elettrolitico è utilizzato soprattutto quando le concentrazioni di argento nelle correnti di processo da depurare sono piuttosto elevate (almeno dell'ordine di 100-500 mg/l) : si ottengono rimozioni di circa il 90 %.
Rimozioni anche del 95 % si possono ottenere tramite riduzione dell'argento usando metalli di sacrificio (per es. zinco) che vengono, dopo il loro rilascio in soluzione, rimossi con metodi appropriati.
La precipitazione chimica dell'argento con cloruro sfrutta la bassa solubilità del cloruro di argento (1,4 mg/l); occorre considerare, tuttavia, che in presenza di ioni cianuro la precipitazione del cloruro di argento non avviene a causa dell'elevata stabilità del complesso argento-cianuro. In questi casi è necessario procedere a una preliminare ossidazione dei cianuri con cloro, con conseguente formazione di ioni cloruro in soluzione e precipitazione del cloruro di argento; se però il cianuro è in forte eccesso rispetto all'argento, la precipitazione del cloruro di argento è impedita dal forte eccesso di ioni cloruro così formati che dà luogo alla formazione di complessi argento-cloruro.
La precipitazione dell'argento sotto forma di cloruro è favorita dall'aggiunta di cloruro di ferro che agisce come agente coagulante e coprecipitante si possono ottenere concentrazioni residue di argento anche inferiori a 100 μg/l.
La precipitazione dell'argento come idrossido non è impiegata frequentemente, anche se sono riportati trattamenti di scarichi con 0,5 mg/l di argento capaci di ridurre il contenuto di argento fino a valori di 15-20 μg/l tramite aggiunta di calce (fino a ottenere un pH di 11,5) e successiva filtrazione.
Malgrado la bassissima solubilità del solfuro di argento, la rimozione tramite aggiunta di solfuro non viene generalmente adottata a causa della difficile separazione del precipitato e della presenza di ioni solfuro nell'effluente trattato.
Lo scambio ionico può essere convenientemente utilizzato quando la forza ionica della soluzione è data essenzialmente dal sale di argento; in questi casi lo scambio ionico, che può richiedere l'uso di resine scambiatrici sia cationiche che anioniche, consente di ottenere concentrazioni di argento residuo molto basse. Sono stati proposti anche metodi in cui l'eluizione dell'argento dalle resine scambiatrici era accoppiata con l'elettrolisi.
Anche l'osmosi inversa, applicata a scarichi contenenti qualche diecina di μg/l, riduce la concentrazione residua di argento a valori di qualche μg/l.
L'adsorbimento con carboni attivi è invece sostanzialmente inefficace.

In conclusione la migliore tecnica disponibile è rappresentata dalla precipitazione chimica (solitamente con cloruro) coadiuvata da un sale ferrico e seguita da filtrazione e

da scambio ionico : è così possibile ottenere concentrazioni residue di argento dell'ordine di **qualche diecina di μg/l**. Successivi trattamenti di polishing tramite scambio ionico e operazioni a membrana possono abbassare l'argento residuo a concentrazioni di qualche μg/l. Nel caso di scarichi contenenti elevate concentrazioni di argento conviene procedere a un trattamento preliminare di recupero elettrolitico con o senza campo elettrico applicato.

Bario

Il principale metodo di rimozione del bario consiste nella precipitazione chimica sotto forma di solfato o di idrossido.
La solubilità teorica del solfato di bario è pari a 1,4 mg Ba/l; questo valore può essere notevolmente ridotto operando con un forte eccesso di ione solfato rispetto al valore stechiometrico. Così, partendo da uno scarico contenente 5 mg Ba/l e operando con eccessi di solfato ferrico a pH 10, è stato possibile ottenere una concentrazione residua di bario di 30 μg/l (corrispondente a una rimozione di oltre il 99 %), scegliendo tempi di permanenza negli apparecchi adeguati alla lenta cinetica della reazione di formazione del solfato di bario. Inoltre, il precipitato è in forma colloidale e può rendersi necessario, oltre alla chiariflocculazione, anche uno stadio di filtrazione.
Anche la precipitazione del bario come idrossido, ottenuta aggiungendo calce fino a raggiungere pH 10,5, può essere molto efficace (partendo da concentrazioni iniziali di bario di 7-8 mg/l sono state ottenute concentrazioni residue intorno a 150 μg/l, corrispondenti a rimozioni di circa il 98 %).
Lo scambio ionico è estremamente efficace nel rimuovere il bario : sono state riscontrate efficienze di rimozione anche del 99,9 %. Questo trattamento risulta però molto costoso in quanto non esistono resine scambiatrici selettive per il bario.
L'adsorbimento con carboni attivi non rimuove efficacemente il bario.

La migliore tecnica disponibile è data dal processo di precipitazione come solfato o come idrossido, seguito da chiariflocculazione e filtrazione. Questa tecnica consente di ottenere concentrazioni residue di bario di **alcune diecine di μg/l**. Lo scambio ionico consente rimozioni più elevate, ma comporta costi molto notevoli.

Berillio

Il trattamento con carboni attivi funzionalizzati con un legante ad hoc (carbossilato, ossidrilato, fosfonato) dovrebbe risultare altamente selettivo per la rimozione del metallo.

Boro

Il trattamento di precipitazione chimica, usualmente adottato per la rimozione dei metalli, non risulta idoneo nel caso del boro.

La rimozione del boro da reflui altamente concentrati viene effettuata in genere tramite evaporazione-cristallizzazione oppure per estrazione con solvente (per es. 2,6-dimetilol-4-octilfenolo disciolto in kerosene e decanolo) seguita da recupero del metallo sotto forma di acido borico tramite trattamento della fase organica con una soluzione acida.
Nel caso di reflui non concentrati l'osmosi inversa non consente in genere separazioni superiori al 60%; trasformando l'acido borico a sodio metaborato si possono ottenere separazioni molto più spinte (reiezioni intorno al 96 %). Concentrazioni residue molto basse di boro (alcuni µg/l) sono ottenibili con lo scambio ionico che utilizza resine scambiatrici altamente selettive per il boro e che permette il recupero del boro sotto forma di acido borico durante la fase di rigenerazione delle resine.

Lo scambio ionico (eventualmente preceduto, nel caso di reflui molto concentrati, da evaporazione-cristallizzazione o da estrazione con solvente) è il metodo di trattamento da adottare nel caso siano richiesti valori molto bassi (**alcuni µg/l**) della concentrazione residua di boro negli effluenti trattati.

Cobalto

La precipitazione come idrossido avviene a pH vicino alla e consente generalmente, di rimuovere l'inquianante fino a concentrazioni residue di **qualche diecina di µg/l**.

Cromo

Il cromo è presente negli scarichi sia come Cr (III) sia come Cr (VI).

Tecnologie di trattamento del cromo esavalente
Il trattamento più adottato consiste nella *riduzione del Cr (VI) a Cr (III)* seguita da precipitazione dell'idrossido (v. appresso). La riduzione avviene a pH di 2-3 in presenza di SO_2 (in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica). Come agenti riducenti si impiegano talvolta anche bisolfito di sodio, metabisolfito di sodio, solfato o cloruro ferroso, bisolfito e idrazina, solfuro ferroso, In condizioni ottimizzate si possono ottenere concentrazioni residue di Cr (VI) nell'effluente così trattato anche inferiori a 50 µg/l.
La *riduzione elettrochimica* tramite cementazione con ferro o tramite passaggio di corrente elettrica su anodi di ferro trova diffusione assai minore rispetto alla riduzione chimica.
Nel caso di soluzioni ad elevata concentrazione di Cr (VI) può essere economico il recupero del cromo tramite *evaporazione* o *scambio ionico* (con resine anioniche). Con lo scambio ionico è possibile ottenere concentrazioni residue di Cr (VI) nel campo di 1-10 µg/l. Concentrazioni molto basse di cromo esavalente sono state riscontrate anche nel caso di trattamento basato sull'*adsorbimento su carboni attivi* : partendo da soluzioni piuttosto diluite (circa 5 mg/l di Cr (VI)) sono state ottenute concentrazioni residue di 5-

10 μg/l; l'adsorbimento è meno efficace nel caso di soluzioni più concentrate. Il trasporto accoppiato con *membrane liquide supportate* per la rimozione del cromo sia trivalente che esavalente offre interessanti prospettive di applicazione.

Tecnologie di trattamento del cromo trivalente
Il cromo trivalente viene rimosso per *precipitazione come idrossido* dopo aggiunta di idrossido di sodio o, più frequentemente, di calce, a valori di pH compresi generalmente nel campo dove è minima la solubilità dell'idrossido (8,5-9,5). Per migliorare la sedimentazione del precipitato si aggiunge un polielettrolita anionico; spesso si ricorre anche alla filtrazione dell'effluente dalla sedimentazione, per separare le particelle più fini di idrossido. Le minime concentrazioni residue di Cr (III) sono generalmente dell'ordine di 50 μg/l.
Lo *scambio ionico* (con resine cationiche), adottato per recuperare il cromo o come trattamento di finissaggio, consente una rimozione pressochè completa del cromo trivalente.

La precipitazione con calce del cromo trivalente, preceduta da riduzione chimica con SO_2 del cromo esavalente se presente, consente di ottenere concentrazioni residue di cromo totale di **50-100 μg/l**. Un trattamento di finissaggio basato sullo scambio ionico consente di ottenere concentrazioni residue di cromo totale inferiori di uno o di due ordini di grandezza a seconda della severità del trattamento.

Ferro

Il metodo di rimozione del ferro di gran lunga più adottato è la *precipitazione dell'idrossido ferrico* con calce, previa ossidazione del ferro ferroso se presente. L'ossidazione di Fe (II) a Fe (III) avviene rapidamente tramite aerazione a pH di 7-7,5. In questo stesso campo di pH si hanno valori molto bassi della solubilità dell'idrossido ferrico. Se nell'acqua di scarico sono presenti sostanze organiche complessanti, per es. ioni cianuro, si formano complessi solubili del ferro ferrico e ferroso molto stabili; è necessario in questi casi distruggere le sostanze complessanti prima di procedere alla rimozione del ferro. Per rimuovere la frazione più fine del precipitato è utile aggiugere dei coadiuvanti della sedimentazione (polielettroliti) e prevedere anche uno stadio finale di filtrazione. Si possono così ottenere rimozioni del ferro comprese fra il 95 e il 99 %, a cui corrispondono concentrazioni residue di qualche centinaio di μg/l.
Quando il trattamento è eseguito su reflui industriali con elevato contenuto di acido (generalmente acido solforico), l'aggiunta di calce provoca la precipitazione anche di grandi quantità di solfato di calcio, con conseguenti notevoli problemi di smaltimento dei fanghi. In questi casi possono essere adottati processi finalizzati al recupero dell'acido, quali l'*evaporazione*, lo *scambio ionico* e l'*osmosi inversa*.
Talvolta, per lo smaltimento di reflui industriali con elevate concentrazioni di acidi e di ferro può essere presa in considerazione l'*iniezione in pozzi profondi.*

Per la rimozione del ferro la migliore tecnica disponibile è data dalla precipitazione dell'idrossido di Fe (III) preceduta dall'ossidazione di Fe (II) a Fe (III). Questa tecnica, se accompagnata da una adeguata separazione solido/liquido, consente di ottenere concentrazioni residue di ferro di **qualche centinaio di µg/l**. Per reflui industriali caratterizzati da elevati contenuti di acidi possono essere presi in considerazione trattamenti alternativi, finalizzati però più al recupero degli acidi che alla rimozione del ferro.

Manganese

Il principale metodo di rimozione del manganese consiste nella *ossidazione* dei sali solubili di Mn (II) a diossido di manganese (MnO_2) insolubile. La semplice aerazione consente l'ossidazione dei sali di Mn (II) soltanto a pH >9, con cinetica di reazione comunque molto lenta. Pertanto si ricorre in genere all'impiego di ossidanti chimici (cloro, ipoclorito, diossido di cloro, permanganato di potassio). Il cloro e l'ipoclorito sono poco efficaci quando il manganese è legato organicamente. La separazione solido/liquido è generalmente ottenuta per chiariflocculazione e filtrazione. Talvolta i precipitati ottenuti tendono a intasare i filtri; come tecnica alternativa di separazione solido/liquido sembra promettente l'impiego della flottazione dopo l'insolubilizzazione del manganese come carbonato basico e l'aggiunta di un collettore che rende idrofobico il precipitato.
Anche lo *scambio ionico* può essere impiegato con successo, ma , non essendo selettivo, viene applicato, in condizioni economicamente sostenibili, soltanto per i reflui di bassa forza ionica; inoltre, richiede che i reflui da trattare siano mantenuti in condizioni anaerobiche (per evitare l'ossidazione di Fe (II) e di Mn (II), con conseguente fouling delle resine scambiatrici a causa della precipitazione del diossido di manganese e dell'idrossido di ferro). Occorre osservare, infine, che la rigenerazione delle resine scambiatrici dà luogo a un eluato, che contenendo manganese in forma solubile, richiede un ulteriore trattamento.

L'ossidazione chimica dei sali di Mn (II), seguita da un'adeguata separazione solido/liquido, consente di ottenere concentrazioni residue di manganese di **qualche diecina di** µg/l. Lo scambio ionico può consentire rimozioni molto elevate, ma la sua effettiva applicazione richiede il verificarsi di alcune condizioni.

Nichel

Il nichel è presente in soluzione generalmente in forma ionica e forma con i cianuri, se presenti, un complesso estremamente stabile che rende assai difficile la rimozione di entrambi gli inquinanti (fra l'altro, questi complessi contaminano irreversibilmente le resine scambiatrici di ioni). Il trattamento depurativo può avvenire senza recupero del nichel e in questo caso il processo più adottato è la precipitazione come idrossido; nel

caso in cui il trattamento sia finalizzato anche al recupero del metallo, il processo più impiegato è lo scambio ionico, ma possono essere usate con successo anche altre tecniche (evaporazione, estrazione selettiva liquido-liquido, operazioni con membrana, elettroflottazione).
Precipitazione chimica. La precipitazione come idrossido avviene a pH di 10-11, tramite aggiunta di idrossido di sodio o di calce; la calce consente in genere rimozioni maggiori, probabilmente a causa di fenomeni di adsorbimento sul carbonato di calcio che coprecipita. L'aggiunta di carbonato o di solfuro può migliorare l'efficienza del processo, ma non in misura particolarmente significativa. L'adozione di adeguate operazioni di separazione solido-liquido (per es., chiariflocculazione seguita da filtrazione) consente di ottenere concentrazioni residue di nichel nell'effluente trattato comprese fra qualche diecina e 100 µg/l.
Processi con recupero. La rimozione del nichel per *scambio ionico* avviene con resine scambiatrici cationiche forti; nella successiva fase di rigenerazione delle resine con acido solforico si possono ottenere eluati molto concentrati in nichel che trovano impiego diretto nei processi galvanici. Ovviamente il recupero del nichel tramite scambio ionico richiede che gli scarichi siano segregati così da evitare la presenza di altri metalli nel refluo da trattare. Le eventuali sostanze organiche presenti nei reflui devono essere adsorbite su carboni attivi prima del passaggio sui letti di resina scambiatrice. Anche se meno frequentemente adottate rispetto allo scambio ionico, danno risultati abbastanza soddisfacenti anche l'*evaporazione,* l'*estrazione selettiva liquido-liquido* (come estraente si usa l'8-ossi-chinolina in cloroformio o l'n-ottadecilammina in n-eptano), l'*ultrafiltrazione* (con un fattore di separazione di circa l'85 %), l'*osmosi inversa* (con una reiezione media del 99,6 %), l'*elettroflottazione.*

La migliore tecnica disponibile è rappresentata dalla precipitazione con calce, seguita da chiariflocculazione e filtrazione. In condizioni ottimizzate si ottengono concentrazioni residue di nichel di **qualche diecina di µg/l.** In alternativa alla precipitazione può essere preso in considerazione un trattamento di recupero (il più adottato è lo scambio ionico) in ragione dell'elevato valore del metallo; lo scambio ionico, che può essere impiegato anche come trattamento di finissaggio dopo la precipitazione, consente la rimozione pressoché completa del nichel.

Rame

Il trattamento depurativo può avvenire senza recupero del rame e in questo caso il processo più adottato è la precipitazione come idrossido; l'adsorbimento su carboni attivi non è proponibile perché richiede dosaggi di adsorbente troppo elevati. Nel caso in cui il trattamento sia finalizzato anche al recupero del metallo, il processo più impiegato è lo scambio ionico, ma possono essere usate con successo anche altre tecniche (evaporazione, recupero elettrochimico, elettrodialisi, trasporto accoppiato in membrane liquide).
Precipitazione chimica. Generalmente viene utilizzata la calce. In corrispondenza a pH

compresi fra 9 e 10 si ha il minimo teorico di solubilità dell'idrossido di rame (intorno a 10 µg/l); raramente però la concentrazione residua di rame nel refluo trattato può scendere a questi valori a causa della difficoltà a separare dalla fase liquida il precipitato colloidale di idrossido. La separazione liquido-solido può essere facilitata aggiungendo agenti coagulanti-flocculanti (per es. solfato ferroso o sali di alluminio) e prevedendo uno stadio finale di filtrazione su sabbia. Nel sedimentatore o immediatamente a monte della filtrazione si può anche aggiungere, sotto forma di torbida, solfuro ferroso che dà luogo a un precipitato di solfuro di rame e di idrossido di ferro. In ogni caso è difficile ottenere concentrazioni residue di rame inferiori a 100 µg/l. Occorre considerare, fra l'altro, che la presenza di agenti complessanti del rame (cianuro, ammoniaca, pirofosfato, carbonato) rende più difficile la rimozione del rame e spesso richiede un pretrattamento ad hoc per la loro eliminazione.
Processi con recupero. La rimozione del rame per *scambio ionico* avviene con resine scambiatrici cationiche forti. Lo scambio ionico, che può essere impiegato solo quando la concentrazione del rame non supera 200 mg/l, consente agevolmente di ottenere concentrazioni residue di 30 µg/l; con resine scambiatrici particolarmente selettive si possono raggiungere anche concentrazioni minime residue di 5-10 µg/l o anche meno. Sono state messe a punto anche resine scambiatrici speciali capaci di rimuovere i complessi del rame. L'*evaporazione* consente di concentrare le soluzioni di rame a valori tali da consentirne il riuso diretto o il successivo *recupero elettrochimico* (che richiede, per essere applicato vantaggiosamente, concentrazioni di rame superiori a 10 g/l). Sono stati proposti anche processi di recupero basati *sull'elettrodialisi* o sul *trasporto accoppiato in membrane liquide* (a base di ossime miscelate con cherosene e isodecanolo).

La migliore tecnica disponibile è rappresentata dalla precipitazione con calce, seguita da chiariflocculazione e filtrazione. Pur operando in condizioni ottimizzate non è facile comunque ottenere concentrazioni residue di rame inferiori a un centinaio di µg/l. In alternativa alla precipitazione può essere preso in considerazione un trattamento di recupero (il più adottato è lo scambio ionico) in ragione dell'elevato valore del metallo; lo scambio ionico, che può essere impiegato anche come trattamento di finissaggio dopo la precipitazione, può agevolmente consentire la rimozione del rame fino a concentrazioni di **qualche diecina di µg/l**; l'uso di resine scambiatrici particolarmente selettive consente di ottenere concentrazioni residue di rame di qualche µg/l.

Selenio

I metodi di trattamento dei reflui contenenti selenio dipendono dal suo stato fisico (particolato o solubile) e dal suo stato di ossidazione.
Se il selenio è sotto forma di particolato (come accade se i reflui provengono dalle industrie estrattive), i metodi di trattamento comprendono la *sedimentazione* e la *filtrazione*; la sedimentazione consente di ottenere efficienze di rimozioni anche superiori al 90 % se la concentrazione di selenio nel refluo da trattare è superiore a 20 µg/l.

Il selenio solubile è generalmente sotto forma di selenito (SeO_3^-), ad eccezione degli scarichi delle industrie dei pigmenti e dei coloranti, che contengono il selenio sotto forma di seleniuro. Il trattamento di *coagulazione/coprecipitazione* con solfato ferrico a pH 6-7 consente rimozioni di selenio intorno all'80 %. L'*adsorbimento su carboni attivi* è di solito scarsamente efficace. In ogni caso, il trattamento più efficace per rimuovere il selenio solubile è rappresentato dallo *scambio ionico*; così, il trattamento terziario di 2,3 µg/l di selenio da effluenti di un impianto di depurazione biologico, effettuato con resine cationiche e anioniche, era capace di rimuovere il 99,7 % del metallo. La pre-ossidazione del selenito a selenato (SeO_4^-) innalza la capacità di scambio. In ogni caso, però, non esistono resine scambiatrici particolarmente selettive per il selenio e, pertanto, nel caso di reflui contenenti basse concentrazioni di selenio e relativamente elevate concentrazioni di altri ioni lo scambio ionico può diventare eccessivamente oneroso. Sono in fase di studio resine funzionalizzate capaci di rimuovere selettivamente il selenio.

La migliore tecnica disponibile è rappresentata dallo scambio ionico che consente rimozioni del selenio anche superiori al 99 %, con concentrazioni residue che possono essere stimate intorno a **qualche** µg/l. Questo processo può diventare molto oneroso in reflui con significative presenze di altri ioni.

Vanadio

I metodi di trattamento degli scarichi contenenti vanadio sono stati finora scarsamente studiati. Il vanadio è assai meno tossico del cromo esavalente e, pertanto, appare sempre più promettente l'impiego del sistema vanadio pentavalente / acido fosforico come inibitore della corrosione al posto dei cromati. Si pone però il problema del trattamento delle soluzioni esauste (fosfato $\approx 10^{-2}$ M; vanadato $\approx 10^{-4}$ M) di questo nuovo tipo di inibitore. Su tali soluzioni è stato condotto un trattamento a due stadi : nel primo stadio il fosfato veniva selettivamente precipitato con calce sotto forma di idrossiapatite, sulla quale l'adsorbimento del vanadato era praticamente trascurabile; nel secondo stadio si aggiungeva ancora calce insieme con una miscela di decapaggio esaurita (a base di $FeCl_2$ e HCl) e si aerava per ossidare Fe (II) a Fe (III) che precipitava sotto forma di ossido-idrossido sul quale veniva adsorbita la quasi totalità del vanadato. La concentrazione residua di vanadio nel refluo così trattato era di circa **100** µg/l.

Zinco

Il trattamento depurativo può avvenire senza recupero dello zinco e in questo caso il processo più adottato è la precipitazione come idrossido; nel caso in cui il trattamento sia finalizzato anche al recupero del metallo, i processi più impiegati sono lo scambio ionico e l'evaporazione.

Precipitazione. Il reattivo precipitante più impiegato è la calce, anche se in presenza di elevate concentrazioni di ioni solfato (come può accadere negli scarichi dei bagni galvanici) si ha una concomitante precipitazione di solfato di calcio che aumenta in misura rilevante la quantità di fanghi da smaltire. Il pH ottimale per la precipitazione può variare fra 8 e 11,5 in relazione alla natura del refluo trattato; l'efficienza della separazione solido-liquido gioca un ruolo importante sulla rimozione dello zinco e, pertanto, conviene prevedere uno stadio di filtrazione a valle della sedimentazione. L'aggiunta di agenti coagulanti-flocculanti (per es. sali di ferro) coadiuva spesso con molta efficacia il processo separativo. Quando lo zinco è accompagnato da cianuri e da cromati, è necessario, prima della precipitazione, procedere alla distruzione dei cianuri e alla riduzione del cromo esavalente. Il trattamento, quando condotto in condizioni ottimizzate, consente di ottenere concentrazioni residue di zinco di circa 100 µg/l, anche se in taluni casi sono state riscontrate concentrazioni residue più basse (30 µg/l). Per migliorare le prestazioni della precipitazione è stato proposto anche un processo a due stadi, cioè una precipitazione tradizionale con calce seguita da precipitazione con idrogeno solforato a pH 2; per evitare gli inconvenienti connessi con l'operare a un pH così basso, è stato proposto anche un processo di precipitazione con solfuro ferroso a pH 8,5 che però comporta la produzione di assai maggiori quantità di fanghi. In definitiva, i processi che adottano la precipitazione dello zinco come solfuro introducono complicazioni operative che raramente compensano il leggero miglioramento delle prestazioni in termini di rimozione.

Processi con recupero. Lo scambio ionico, oltre a consentire il recupero dello zinco, può anche essere impiegato come trattamento di polishing. Le resine scambiatrici cationiche non sono selettive nei confronti dello zinco e, pertanto, lo scambio ionico non è economico se non in presenza di alte concentrazioni di zinco e in assenza di una significativa presenza di altri metalli scambiabili. Si possono ottenere concentrazioni residue di zinco dopo trattamento per scambio ionico di circa 50 µg/l. Notevole diffusione ha l'*evaporazione,* soprattutto quando accoppiata con una corretta applicazione delle tecniche di controlavaggio. Interessanti possibilità d'impiego sembra offrire anche l'*osmosi inversa* che nel caso dello zinco consente efficienze di separazione comprese fra il 97 e il 99 %. E' stato anche proposto il *recupero elettrolitico* associato alla concomitante distruzione dei cianuri.

La precipitazione con calce, eseguita al pH ottimale (scelto in relazione alla specifica natura del refluo trattato) e seguita da chiariflocculazione e filtrazione consente di ottenere concentrazioni residue di zinco di **circa 100 µg/l**. Uno stadio finale di polishing basato sull'uso di resine scambiatrici cationiche consente di abbassare la concentrazione residua di zinco a 50 µg/l.

Tensioattivi

Processi chimico - fisici (come ad esempio la sedimentazione) e processi biologici (come ad esempio sistemi a fanghi attivati) del tipo di quelli adottati nei tradizionali impianti di depurazione delle acque reflue, sono capaci di rimuovere oltre il 99% dei tensioattivi anionici (del tipo LAS, alchilbenzensolfonato lineare) e oltre il 95% dei tensioattivi non ionici (del tipo APE, alchilfenoletossilati), anche partendo da reflui contenenti alcuni mg/l.

Bibliografia

D.P.T. Blackmore, J.Ellis e P.J.Riley : "Treatment of a vanadium-containing effluent by adsorption/coprecipitation with iron oxyhydroxide" *Wat. Res.*,30, 10, 2512-2516, 1996.

K. D. Linstedt, C. P. Houck e J. T O'Connor : "Trace element removals in advanced wastewater treatment processes" *J. Water Poll. Control Fed.*, 43, 1507-1513, 1971.

H.Tanaka, M.Nakayama, M.Chikuma, T. Tanaka, K. Itoh e H. Sakurai : "Selective collection of selenium (IV) from environmental water by functionalized ion-exchange resin". In "Chemistry for protection of the environment", L.Pawlowski, A.J.verdier e W.J.Lacy Editors, Elsevier, pp. 365-372, 1984.

L. Calligaro, A. Mantovani e M. Riolfatti : "Cattura reversibile di ioni di metalli pesanti da soluzioni acquose diluite mediante estrazione con n-ottadecilammina". *Inquinamento*, 7/8, 33-35, 1982.

L. Stoica, M. Dinculesco e C. G. Plapcianu : "Mn (II) recovery from aqueous systems by flotation" *Wat. Res.*, 32, 10, 3021-3030, 1998.

O. Loiacono, E. Drioli e R. Molinari : " Studio sperimentale sul recupero di Cr (III) e Cr (VI) da soluzioni acquose con membrane liquide supportate" *La Chimica e L'Industria*, 67, 4, 184-186, 1985.

Consiglio Nazionale delle Ricerche : "I metalli nelle acque : origine, distribuzione, metodi di rimozione" Quaderno dell'Istituto di Ricerca sulle Acque n. 71, 1986.

L. Bruno e A. Chianese : "Trattamento di reflui contenenti acido borico mediante l'operazione di osmosi inversa". *Ingegneria Sanitaria-Ambientale*, 40, 3, 41-46, 1992.

J. W. Patterson : " Industrial Wastewater Treatment Technology" Butterworths, 2nd Ed., 1985.

S. Pavlinic e I Piljac : "Electrolytic desorption of silver from ion-exchange resins". *Wat. Res.*, 32, 10, 2913-2920, 1998.

T. Mangialardi, A. E. Paolini : "Rimozione del rame (II) da soluzioni acquose : II. Adsorbimento su carboni attivi e materiali argillosi". *Ingegneria Sanitaria*, 38, 4, 12-19, 1990.

S.T.Gashi, N.M.Daci, Xh.M.Ahmeti, T.J.Selimi e E.M.Hoxha : "Removal of heavy metals from industrial wastewaters". In "Chemistry for protection of the environment 1987", L.Pawlowski, E.Mentasti, W.J.Lacy e C.Sarzanini Editors, Elsevier, pp. 91-97,

1988.

J.G.Dean e F.L.Bosqui : "Removing heavy metals from waste water". *Environmental Science and Technology,* 6, 6, 518-522, 1972

D. Prats, F. Ruiz, B. Vazquez e M. Rodriguez-Pastor : "Removal of anionic and non ionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study". Water Research, Vol. 31, No. 8, pp. 1925-1930, 1997.

Da W. Wesley Eckenfelder, Jr. "Industrial Water Pollution Control" – Mc Graw-Hill Int. Ed. (Second Edition)

De Luca, S., *et al..,* "Removal of organic priority pollutants by oxidation-coagulation" *J. Environ. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.,* **109**, 36 (1983)

Reinhard, M. *et al..,* "Trace organic removal by advanced waste treatment" *J. Environ. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.,* **105**, 675 (1979)

Dobbs, R.A., and Cohen, J.M., "Carbon adsorption Isotherms for Toxic Organics" EPA-600/8-80-23, Municip. Environ. Res. Lab., U.S. Environ. Prot. Agency (1980)

Bishop, D., *et. al.,* "Hydrogen Peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters" *Ind. Eng. Chem.: Process Design Devel.* 7, 110 (1968)

Kanbek, E., "Photochemically induced oxydation of refractory Organics with Hydrogen Peroxide" *Ind. Eng. Chem.: Process Design Devel.* **14**, 3 (1975)

Zeff, J. *et al.,* "Design and application of UV-Catalyzed oxydation systems for industrial wastewaters" Westgate Res. Corp., Los Angeles, Calif., presented at National Am. Instit. Chem Eng. Meeting, Aug. 29-sept. 1, Cleveland, Ohio (1982)

Melcer, H., "Biological Removal of Organic Priority Pollutant Compounds" (1982)

P.J. Cyr, Q. Zhang, and R.P.S. Suri "Sonochemical destruction of trichloroethylene in water" in Advanced Watewater treatment, recycling and reuse – Milano 14-16 sept.1998

A. Brucato, L. Rizzuti, A. Sciascia, A. Sclafani "Reattori fotocatalitici per l'abbattimento di inquinanti organici in fase acquosa" Acqua Aria Ottobre 1998

Limiti tecnologici perseguibili

Sulla base dell'analisi dei dati forniti nei paragrafi precedenti e facendo ricorso al giudizio ingegneristico della Task Force ANPA, è stato possibile fissare i limiti di concentrazione per tutti gli inquinanti alla cui riduzione è finalizzato il Decreto del 23 aprile 1998. La tabella seguente riporta **i limiti oggi perseguibili con le migliori tecnologie di depurazione disponibili per gli impianti industriali che insistono sulla laguna di Venezia.** Ovviamente non sono inclusi gli inquinanti di cui al punto 6 del medesimo Decreto del 23 aprile ed al punto 1 dell'art. 3 del Decreto del 16 dicembre 1998. Questi ultimi sono stati trattati nel capitolo precedente.

ANALITA	µg/l
TEMPERATURA °C	
BOD5	**10000**
INORGANICI	
Azoto Disc. Tot. (TDN)	**10000**
Fosforo Disc. Tot. (TDP)	**50**
Cloro residuo[1]	***vietato***
Fluoruri	**1000**
METALLI	
Alluminio	**100**
Antimonio	**50**
Argento	**20**
Boro	**10**
Berillio	**20**
Cobalto	**30**
Cromo (DT)	**100**
Ferro	**200**
Manganese	**50**
Molibdeno	**30**
Nichel	**50**
Rame	**50**
Selenio	**10**
Vanadio	**100**
Zinco	**100**
TENSIOATTIVI[2]	
Anionici	**100**
Non ionici	**100**
FENOLI	
Fenoli Tot.	**50**

ANALITA	µg/l
Diclorofenoli	**50**
Pentaclorofenolo	**50**
SOLVENTI ORGANICI ALOGENATI	
Σ composti	**20**
Tetraclorometano	**20**
Cloroformio	**20**
1.2-Dicloroetano	**20**
Tricloroetilene	**20**
Tetracloroetilene	**20**
Triclorobenzene	**20**
Esaclorobutadiene	**20**
Tetraclorobenzene	**20**
Pentaclorobenzene	**20**
COMPOSTI ORGANICI AROMATICI	
Σ composti	**100**
Benzene	**100**
Toluene	**100**
Xileni	**100**
PESTICIDI ORGANOFOSFORICI[3]	
Σ composti	***10***
Azinfos-Metil	***10***
Clorphirifos	***10***
Malathion	***10***
Parathion-Etil	***10***
Demeton	***10***
ERBICIDI E ASSIMILABILI[3]	
Σ composti	***10***
Singoli	***10***

[1] Il decreto del Ministro dell'Ambiente del 9 febbario 1999 anticipa che l'utilizzo del cloro gas e dell'ipoclorito di sodio sarà bandito.

[2] Il valore limite è stato stimato dalla Task Force associato all'utilizzo di metodi aspecifici

[3] Pesticidi organo fosforici ed erbicidi non entrano nei processi industriali. Un limite solo indicativo è stato derivato dall'analisi della banca dati EPA-RREL

Valutazioni sulle metodiche analitiche di controllo degli inquinanti nei reflui liquidi

La tabella seguente presenta i limiti di rilevabilità per tutte le sostanze alla cui riduzione è finalizzato il Decreto del 23 aprile 1998, ovviamente con l'esclusione di quelle di cui al punto 6 del Decreto stesso ed al comma 1 dell'art. 3 del successivo Decreto del 16 dicembre 1998 che sono state trattate nel capitolo precedente. Tali limiti sono quelli adottati dall'ARPA del Veneto, titolare dei controlli sugli scarichi del bacino scolante in laguna. I limiti sono stati peraltro discussi ed approvati in una riunione che si è tenuta presso la sede della Regione del Veneto, il 22 marzo 1999, alla presenza di rappresentanti dell'ufficio del Magistrato alle Acque, autorità competente sugli scarichi in laguna.

ANALITA	LIMITE (µg/l)	RIFERIMENTO	METODO	SCARTO (%)
TEMPERATURA	**0.1**	IRSA 2110		0.1 °C sens.
BOD5	**1000**	IRSA 5100		5-15
INORGANICI				
Azoto Disc. Tot. (TDN)	**100**	VALDERRAMA	COLORIM	3
Fosforo Disc. Tot. (TDP)	**5**	VALDERRAMA	COLORIM	2
Cloro residuo (HClO)	**30**	IRSA 4060	COLORIM	28
Fluoruri	**100**	IRSA 4080/B		7
METALLI				
Alluminio	**1**	EPA 6020	ICP/MS	5
Antimonio	**1**	EPA 6020	ICP/MS-IDRURI	5
Argento	**0.5**	EPA 6020	ICP/MS	5
Boro	**1**	PMP VE	ICP/MS	20
Berillio	**1**	EPA 6020	ICP/MS	5
Cobalto	**0.5**	EPA 6020	ICP/MS	5
Cromo	**1**	EPA 6020	ICP/MS	5
Ferro	**10**	IRSA 3090	ASS ATOM	10
Manganese	**0.5**	EPA 6020	ICP/MS	5
Molibdeno	**0.5**	EPA 6020	ICP/MS	5
Nichel	**1**	EPA 6020	ICP/MS	5
Rame	**1**	EPA 6020	ICP/MS	8
Selenio	**5**	IRSA 3180	IDRURI	2
Vanadio	**1**	EPA 6020	ICP/MS	2
Zinco	**1**	EPA 6020	ICP/MS	5
TENSIOATTIVI				
anionici	**5**	IRSA 5150	CALORIM	7-9
non ionici	**50**	IRSA 5160	CALORIM	10-20
FENOLI				
Fenoli Tot.	**5**	APHA 5530		12
Diclorofenoli	**0.5**	APHA 6420/B	HRGC/ECD	100 (al LR)
Pentaclorofenolo	**7**	APHA 6420/B	HRGC/ECD	100 (al LR)

(segue dalla pagina precedente)

ANALITA	LIMITE (µg/l)	RIFERIMENTO	METODO	SCARTO (%)
SOLVENTI ORGANICI ALOGENATI				
Σ composti	**4**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
Tetraclorometano	**0.2**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
Cloroformio	**0.2**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
1.2-Dicloroetano	**0.2**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
Tricloroetilene	**0.2**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
Tetracloroetilene	**0.2**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
Triclorobenzene	**0.5**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
Esaclorobutadiene	**0.1**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
Tetraclorobenzene	**0.1**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
Pentaclorobenzene	**0.1**	IRSA 5130	HRGC/ECD	10
COMPOSTI ORGANICI AROMATICI				
Σ composti	**1**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Benzene	**1**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Toluene	**1**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
Xileni	**1**	PMP VE	HRGC/LRMS	10
PESTICIDI ORGANOFOSFORICI				
Σ composti	**0.01**	PMP VE	HRGC/NPD	
Azinfos-Metil	**0.01**	PMP VE	HRGC/NPD	
Clorphirifos	**0.01**	PMP VE	HRGC/NPD	
Malathion	**0.01**	PMP VE	HRGC/NPD	
Parathion-Etil	**0.01**	PMP VE	HRGC/NPD	
Demeton	**0.01**	PMP VE	HRGC/NPD	
ERBICIDI E ASSIMILABILI				
Σ composti	**0.01**			
Singoli		PMP VE	HRGC/LRMS	

VALUTAZIONE DEL PROGETTO INTEGRATO FUSINA RIPORTATO NEL PIANO DIRETTORE ADOTTATO IN DATA 17 NOVEMBRE 1998 DALLA GIUNTA REGIONALE DEL VENETO.

Il Piano Direttore riadottato dalla Giunta Regionale del Veneto il 19 novembre 1998 prevede, come già accennato in premessa, la presentazione delle linee guida operative per il conseguimento dell'obiettivo del disinquinamento della laguna.
Le linee guida sono suddivise per settori. In particolare, il settore industriale presenta sia le linee guida per gli interventi di prevenzione nel bacino scolante sia quelle per gli interventi nella zona industriale di Porto Marghera. Per quest'ultima il Piano prevede "l'attuazione del progetto di controllo, finissaggio e riuso degli effluenti industriali, da attivarsi in sinergia con quello dello scarico urbano a Fusina, volto a controllare la maggior parte degli scarichi idrici diretti in laguna"
Il nuovo progetto di controllo degli effluenti industriali prevede le seguenti linee

- separazione delle acque dei diversi processi in relazione agli standard richiesti in entrata ed alla qualità e trattabilità in uscita (a questo criterio si è ispirata anche la proposta di decreto dell'ANPA) ;
- concentrazione dei trattamenti di riduzione dei carichi in pochi impianti ;
- raccolta e stoccaggio delle acque di prima pioggia potenzialmente inquinate ;
- monitoraggio degli scarichi delle acque di prima pioggia ,
- **trasferimento dei reflui trattati e delle acque di prima pioggia alla fognatura industriale o direttamente all'impianto di Fusina ;**
- **trattamento di finissaggio presso l'impianto di Fusina, congiuntamente ai reflui urbani, e produzione di acque da riciclare per raffreddamento, per processo e per irrigazione.**

In questo capitolo, dunque, si intende valutare l'impatto dell'eventuale trattamento di finissaggio dei reflui industriali a Fusina con l'obiettivo di una quantificazione dei possibili abbattimenti percentuali degli inquinanti alla cui eliminazione o riduzione è finalizzato il Decreto del 23 aprile 1998.

Breve descrizione del progetto: Nuova strategia di collettamento degli scarichi industriali in laguna

L'attuale impianto di depurazione di Fusina

L'impianto di depurazione di Fusina è stato avviato nel 1987. Sono fatti affluire, all'impianto, gli scarichi domestici di Mestre ovest, Marghera e del comprensorio del Mirese, i reflui industriali di Porto Marghera, reflui extra fognari (in particolare percolati di discarica) e gli scarichi derivanti dai pozzi neri.

A monte dell'impianto esistono tre vasche di accumulo del volume utile totale di 33.000 m^3. Esse hanno lo scopo di laminare la portata delle acque di prima pioggia. Sono presenti due linee di grigliatura (due griglie grossolane a pulizia manuale da 120 mm e, a valle, due griglie con luce da 2 mm, una a pulizia manuale, l'altra a pulizia meccanica). I due canali adducono il liquame alla sezione di dissabbiatura-disoleatura.
A valle di questi trattamenti è presente una vasca di equalizzazione del volume utile di 12.000 m^3 Segue ad essa la sezione di sollevamento liquame, attuata attraverso 3 coclee di sollevamento del fango di ricircolo e della miscela aerata.
La rimozione dell'azoto viene effettuata attraverso il processo biologico a fanghi attivati, secondo la configurazione che comporta una pre-denitrificazione in tre vasche di 18.000 m^3 complessivi seguite da altrettante vasche di ossidazione del volume complessivo di 33.600 m^3
Il processo di separazione dai fanghi attivati avviene in tre sedimentatori ciascuno dei quali ha volume utile di 5.000 m^3 ciascuno e sezione pari a 1964 m^2. La sezione di disinfezione consente l'abbattimento di residui batterici, prima dello scarico finale dell'acqua trattata nella Laguna di Venezia.
Il fango viene ricircolato in testa all'impianto, mentre il fango prodotto viene avviato alla linea di trattamento specifica.
Il processo di stabilizzazione dei fanghi di supero viene attuato attraverso la digestione anaerobica in 2 reattori da circa 3300 m^3 ciascuno, preceduti e seguiti da 2 pre-ispessitori e 2 post-ispessitori. Il biogas prodotto viene stoccato in un gasometro e bruciato in caldaie per il riscaldamento del fango in ingresso ai digestori che operano in regime mesofilo (circa 35 °C). La disidratazione dei fanghi, prima di essere avviati allo smaltimento finale, viene eseguita attraverso un sistema di filtropressatura.
La tabella 1 riporta i valori medi della portata e la composizione delle acque di scarico che alimentano l'impianto di Fusina. Si osserva che il carico idraulico, nel periodo considerato, ha un andamento in ascesa a fronte di carichi inquinanti in diminuzione (in particolare per quanto riguarda COD e BOD_5, ma rilevabile anche per l'azoto). Gli andamenti evidenziati sono una conseguenza di una diminuzione della componente industriale del refluo (alcune industrie hanno cessato o diminuito l'attività nel periodo di tempo considerato) e del contemporaneo allacciamento di nuovi insediamenti civili.
La tabella 2 riporta i valori massimi di concentrazione per i principali inquinanti riscontrati nel 1996.

I dati mostrano che l'impianto può ancora sostenere i carichi organici applicati rispettando quanto prescritto dal D.P.R. n. 962/73 nel caso di scarico in Laguna (BOD5 35-50 mg/l; COD : 80-150 mg/l), anche se taluni dati di BOD_5 (26 mg/l) e di COD (73 mg/l) sono vicini ai valori inferiori dell'intervallo prescritto (a norma di legge il limite viene prescritto pari al valore inferiore o al valore superiore o fissato a un valore intermedio in funzione della zona della Laguna nella quale l'effluente viene smaltito).
Per quanto riguarda la rimozione dell'azoto, i dati del 1996 confermano le indicazioni emerse dall'analisi dello stato di funzionamento dell'impianto negli anni precedenti. Le concentrazioni di azoto nitrico nell'effluente, pur risultando sempre inferiori al limite prescritto (11,3 mg/l), raggiungono valori relativamente elevati (fino a 9.9 mg/l).
Appare comunque necessario specificare che è indispensabile il continuo dosaggio di carbonio di pregio biodegradabile (in particolare acido acetico o miscele di alcoli a basso peso molecolare), associato peraltro ad un notevole impegno economico. Questa operazione di dosaggio consente di fornire alla flora batterica eterotrofa il substrato necessario alla corretta azione depurativa con velocità di reazione sufficientemente elevate.
Per quanto riguarda l'età del fango, le variazioni di tale parametro di processo hanno lo scopo di intervenire sull'azione depurativa ed in particolare sul processo di rimozione dell'azoto. I valori sono compresi circa tra 10 e 25 giorni con punte fino ad oltre 30 giorni; la scelta gestionale di operare a valori anche così elevati di età del fango appare dettata dalla esigenza di contrastare l'effetto di inibizione per il processo di rimozione dell'azoto, probabilmente dovuto alla componente industriale (sia fognaria che extrafognaria).

Mediamente il rapporto di ricircolo della miscela aerata è di circa 2, mentre il rapporto di ricircolo dei fanghi è di circa 1. Pertanto la portata effettiva oraria che attraversa i reattori biologici è pari a circa 15000 m^3/h. In base a questi dati risultano i seguenti tempi di residenza:

- tempo medio nominale di residenza: 0,6 d
- tempo medio effettivo di residenza nella zona anossica: 75 min
- tempo medio effettivo di residenza nella zona aerobica: 135 min
- tempo medio di residenza nei sedimentatori secondari: 4,0 h
- carico medio superficiale nei sedimentatori secondari: 0,63 m^3/m^2 h.

Tabella 1 - Portate e composizione delle acque di scarico influenti nell'impianto di depurazione di Fusina (dati medi del periodo 1993-1994-1995)

	Portata	COD	BOD_5	TKN	NOx	$P-PO_4$	Ptot
	m^3/h	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1993	3192	342	172	34.6	0.65	2.8	5.44
1994	3590	269	146	28.9	0.47	2.5	4.35
1995	4427	261	132	29.2	0.79	2.1	3.65
media	3737	291	150	30.9	0.64	2.5	4.5

Tab.2 - Prestazioni dell'impianto di Fusina nel 1996 : valori massimi delle concentrazioni nell'effluente (mg/l).

Mese	SS	COD	BOD_5	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}N0_2$	$N\text{-}N0_3$	$P\text{-}P0_4$	TKN
Gennaio	20	50	11	0,14	0,01	8,90	0,80	4,78
Febbraio	28	63	24	0,33	0,01	9,49	1,15	5,80
Marzo	22	73	9	1,77	0,01	7,88	1,34	3,88
Aprile	18	49	26	3,40	0,01	9,90	1,00	2,77
Maggio	24	63	23	0,12	0,01	9,60	0,41	2,46
Giugno	22	55	21	0,22	0,01	7,53	0,64	3,15
Luglio	17	48	26	0,17	0,01	6,50	0,56	3,95
Agosto	12	5.1	24	0,09	0,01	7,31	0,60	2,95
Settembre	10	.42	11	0,11	0,01	7,63	0,55	2,85
Ottobre	17	49	25	0,15	0,01	7,96	0,81	2,89
Novembre	12	47	9	0,12	0,01	8,80	0,84	2,98
Dicembre	28	48	11	0,21	0,01	8,51	0,59	3,81

Progetto Integrato Fusina

La descrizione seguente del Progetto Integrato Fusina è **estratta integralmente dal Piano direttore della Regione Veneto** recentemente adottato dalla Giunta Regionale.

~ ~ ~

Le azioni per ridurre l'inquinamento puntuale a valle della depurazione si basano su due categorie di intervento complementari che, nel progetto Fusina, trovano l'applicazione più significativa:

- *prevenzione e applicazione delle migliori tecnologie di produzione* per gli scarichi industriali, *depurazione delle acque fino ai limiti di accettabilità di legge:* tali azioni vanno definite sulla base di indirizzi pubblici, e attuate prevalentemente dalle industrie e dalle aziende di gestione;
- *controllo attivo dell'inquinamento residuo:* è un compito prevalentemente pubblico che deve mirare alla costanza di raggiungimento del risultato, all'eventuale correzione continua in base agli esiti del monitoraggio, deve seguire quindi criteri di sicurezza, affidabilità, elasticità.

La strategia di intervento per il controllo e la riduzione dell'inquinamento puntuale residuo si può riassumere, mutuando dal campo dell'analisi di rischio, nelle azioni:

- *concentra:* ovvero azioni alla produzione per ottenere risparmi nei consumi idrici (per industria e consumi civili l'obiettivo è -20%), separazione dei flussi a diversa tipologia di inquinamento, collegamento degli effluenti industriali trattati agli impianti pubblici per il controllo e l'eventuale correzione;
- *confina:* ovvero, con riferimento alle operazioni rischiose, trattamenti industriali concentrati in fabbrica su linee separate, sicurezze interne negli impianti pubblici con

protezioni per il processo biologico, volani per i flussi anomali, ridondanza di dimensionamento;

La strategia di controllo del rischio residuo allo scarico finale dovrebbe invece seguire indirizzi opposti:

- *diluisci*: ovvero deviazione degli scarichi terminali in flussi idrici di adeguata portata per ridurre le concentrazioni dei vari elementi a valori tollerabili dagli ambienti più sensibili, e compatibili con i processi di lenta degradazione ulteriore o adsorbimento;

- *disperdi:* ovvero scarico in corpi idrici di dimensione commisurata all'impatto dello scarico stesso.

Mentre nel bacino scolante il filtro naturale che garantisce questi effetti è costituito dalla rete idrografica rinaturalizzata e dalla distribuzione omogenea nel territorio dei carichi macroinquinanti, per gli scarichi diretti in laguna di Mestre e Marghera occorre costruire una sorta di filtro artificiale e cordone di sicurezza.

Il Progetto Integrato Fusina si propone di costruire questo filtro di affinamento e sicurezza. Le sue componenti sono:

- revisione dell'impianto biologico attuale, mantenendone la potenzialità di 400.000 AE, con lo scopo di migliorare l'efficienza depurativa ed energetica, e inserire in linea adeguate riserve di trattamento;
- miglioramento dei sistemi di pretrattamento in testa di impianto con lo scopo di proteggere la funzionalità del trattamento biologico;
- limitazione dei sovraccarichi in tempo di pioggia attraverso l'esercizio combinato delle vasche di pioggia esistenti in rete, il pretrattamento (grigliatura fine e sedimentazione accelerata) e lo stoccaggio fuori linea dei flussi diluiti in arrivo a Fusina (con riserva di successivo invio al trattamento biologico o a fitodepurazione); applicazione agli scarichi industriali raccolti dal collettore industriale esistente diretto all'impianto di Fusina di un regolamento di fognatura che preveda: l'adozione di tecniche BAT in fabbrica per i processi che coinvolgono le 5 sostanze (ndr: 10 successivamente alla stesura del piano) per cui il Decreto Ronchi-Costa prevede la graduale eliminazione; la riduzione mediante pretrattamenti delle sostanze indesiderabili nel trattamento biologico di Fusina, con facoltà per il gestore dell'impianto di modificare nel tempo i limiti di accettabilità in relazione alla quantità totale immessa;
- trattamento degli scarichi industriali non allacciati al collettore con i limiti di accettabilità fissati dalla legge 962 per gli scarichi in laguna, per i parametri convenzionali, e adozione di tecniche BAT in fabbrica per i processi che coinvolgono le 5 sostanze (ndr: 10 successivamente alla stesura del piano) per cui il Decreto Ronchi-Costa prevede la graduale eliminazione; raccolta e loro convogliamento al centro di controllo per l'eventuale correzione della qualità e per il successivo finissaggio;

- eventuale (se necessario in relazione all'esito del controllo) post-trattamento dei reflui industriali mediante trattamenti fisico-chimici, o biofiltrazione e invio ai bacini di finissaggio;
- finissaggio generale dei reflui depurati in bacini di fitodepurazione superficiale attrezzati come habitat naturalistici;
- predisposizione di filtri finali e dispositivi di disinfezione a valle della fitodepurazione per il riuso delle acque reflue (irrigazione, raffreddamento, acque di processo da demineralizzare, acquedotti duali per servizi non potabili, reti antincendio).

Questo schema di intervento, mirato alla riduzione dei nutrienti, ha un effetto rilevante anche per i microinquinanti. Esso costituisce infatti per essi una serie di barriere progressive a diverso funzionamento in relazione alle concentrazioni decrescenti, alle caratteristiche di dimensione molecolare, alla pressione di vapore, alla idrofobicità e ai tempi crescenti delle cinetiche biologiche e chimico-fisiche, come schematizzato nella tabella seguente.

Processo	Azione	Tempi di cinetica	Microinquinanti interessati
Sedimentazione primaria	Precipitazione meccanica	< 1 ora	Metalli, microinquinanti a molecola grande, comp.org.arom, IPA, PCB, diossine
Processo biologico a fanghi attivi	Adsorbimento in biomassa	12-24 ore	Metalli , tensioattivi, comp. org. arom., IPA, PCB, diossine
Fitodepurazione	Biodegradazione, fotodegradazione, volatilizzazione e adsorbimento in sedimenti	Circa 15 giorni	Metalli, tensioattivi, solventi organoalogenati, comp. org. arom, IPA, PCB, diossine

L'impianto di Fusina diventerà dunque un centro di trattamento polifunzionale per tutta l'area industriale e per le acque di prima pioggia di Mestre, Marghera e Porto Marghera.

Il progetto prevede di avviare al centro una portata media di circa 150.000 m^3/giorno, comprensiva degli scarichi delle aree urbane di Mestre, Marghera e del Mirese (circa 100.000 m^3/d) e delle acque di processo della zona industriale di Porto Marghera, opportunamente trattate. Il volume d'acqua reflua attualmente scaricato dalla Zona Industriale, pari a circa 200.000 m^3/d, potrà essere ridotto a circa il 25% attraverso la separazione delle acque di raffreddamento dalle acque di processo e la riorganizzazione dei processi produttivi ed avviato al depuratore di Fusina. A questo proposito è attualmente in corso di studio da parte dell'Enichem un progetto di riassetto del sistema di uso e depurazione dell'acqua interno agli stabilimenti (reti interne separate per acque di processo, raffreddamento, dilavamento di pioggia).

Si ricorda inoltre il recente accordo di programma per la chimica a Porto Marghera, sottoscritto il 21 ottobre 1998, che registra l'impegno di tutte le imprese a far confluire scarichi di processo e di prima pioggia, pretrattati, all'impianto finitore di Fusina.

Il bacino di finissaggio, da ricavarsi in parte nei 150 ettari della cassa di colmata A opportunamente sistemata e in parte nelle aree tra la cassa ed il Naviglio Brenta, permetterà invece una riduzione della concentrazione di azoto negli effluenti dai 10 mg/l in uscita da Fusina a 5 mg/l medi annui e favorirà il decadimento e adsorbimento nel substrato di carbonio organico dei microinquinanti residui. Esso svolgerà inoltre una importante funzione di area di stoccaggio temporaneo delle acque di prima pioggia per precipitazioni intense.
Tale bacino di finissaggio, di tipo palustre, sarà dimensionato per 150.000 m^3/d di liquami depurati civili e per 2 m^3/s di acque di seconda pioggia pretrattate.

L'articolazione dei bacini e le superfici necessarie sono:

- area per stoccaggio provvisorio in emergenza di acque miste in eccesso prelevate dal collettore di adduzione a Fusina (presso impianto sollevamento S7) previa grigliatura fine. Acque da risollevare nel collettore di adduzione alla depurazione, alla fine della pioggia o dell'emergenza. E' prevista una vasca in terra impermeabilizzata e arginata con livello massimo dell'acqua di 2.00 m sul fondo.
  Superficie minima necessaria: 5 ettari;
- area per fitodepurazione di 1° stadio (sedimentazione) in tempo secco (tempo = 2 giorni con altezza media 1.00 m) e per accumulo e laminazione acque di pioggia (sovralzo di 0.50 m per 12 ore) dopo pretrattamento di grigliatura e sedimentazione accelerata presso l'impianto di depurazione da inviare a fitodepurazione di 2° stadio (alternativa a stoccaggio provvisorio in bacino A).
  Superficie minima necessaria: 20 ettari:
- area per fitodepurazione di 2° stadio a flusso superficiale per un tempo minimo di 12 giorni.
  Superficie minima necessaria: 100 ettari;
- area per bacino di finissaggio per un tempo di 2 giorni.
  Superficie minima necessaria: 13 ettari;

Riguardo le modalità di scarico del refluo finale dell'impianto di Fusina in uscita da tali bacini, il dibattito in corso ha considerato soluzioni diverse:

- il trasferimento dello scarico ad un nuovo corso d'acqua parallelo o coincidente con il Novissimo, con recapito finale possibile in diversi punti della Laguna ovvero in Brenta;
- lo scarico a mare mediante una condotta che seguendo il Canale Novissimo venga immessa nel Brenta;
- lo scarico a mare con una condotta che attraversi la Laguna ed il Lido di Venezia; lo scarico a mare con una condotta che attraversi la Laguna costeggiando l'isola della Giudecca ed il Lido di Venezia;
- lo scarico a mare con una condotta che seguendo il Canale dei Petroli attraversi la

Bocca di Malamocco e disperda i reflui a 15 km circa dalla costa;
- lo scarico mediante una condotta che seguendo il Canale dei Petroli arrivi sino a Porto San Leonardo.

La soluzione dello scarico diretto a mare con tubazione, nelle sue diverse forme, è parsa doversi scartare, oltre che per l'ingente finanziamento necessario, perché potrebbe risultare controproducente ai fini del disinquinamento: essa rischierebbe infatti di legittimare la possibilità di evitare la prevenzione (agendo sui processi produttivi) e comunque il controllo dell'inquinamento all'origine, e in ogni caso potrebbe consentire di riferirsi non ai limiti di scarico definiti per la Laguna ma a quelli marini e di bypassare le verifiche in corso.

La soluzione indicata nel Piano Direttore è articolata aperta ed elastica in relazione all'esito dei trattamenti di finissaggio-rigenerazione pianificati a Fusina.

Si prevede dunque in prima fase il trasferimento del refluo a S. Leonardo, in una zona caratterizzata da intensa vivacità idrodinamica, dove ne è previsto lo scarico alternato in fase di marea calante. Si tratta di una soluzione di costo relativamente contenuto che massimizza i benefici ambientali, permettendo infatti fin da subito di diluire ed allontanare rapidamente dalla Laguna i carichi residui di inquinanti eventualmente ancora presenti dopo il trattamento e il finissaggio.

Peraltro il trattamento di finissaggio previsto a Fusina rende disponibile una notevole risorsa irrigua, che potrebbe integrare efficacemente le portate di magra del Novissimo e del Brenta nel periodo estivo. Tale tipo di utilizzazione richiede un periodo adeguato di monitoraggio della qualità finale dello scarico a valle del finissaggio, per poterne valutare la compatibilità anche in presenza di flussi naturali ridotti nel Novissimo.

In relazione a tale verifica non è da escludere a medio termine la possibilità di uno scarico finale nel Novissimo, e da questo in Brenta, di quantità anche parziali e variabili nel tempo.

Va tenuto conto in questa decisione anche dell'evoluzione nel tempo delle capacità autodepurative del Brenta in relazione all'esito delle opere di disinquinamento programmate nel suo bacino idrografico.

~ ~ ~

La capacità di abbattimento del depuratore di Fusina in riferimento alle sostanze alla cui eliminazione o riduzione sono finalizzati i decreti del 23 aprile 1998 e del 16 dicembre 1998

La trattazione che segue rappresenta una base di conoscenza per prevedere le capacità di abbattimento del depuratore di Fusina in riferimento alle sostanze vietate alla cui eliminazione sono finalizzati i decreti del 23 aprile e 16 dicembre 1998. Più in generale, impianti consortili industriali o misto civili - industriali potrebbero, in circostanze analoghe a quelle previste dal Progetto Integrato Fusina, conseguire effetti equivalenti a quelli descritti nel seguito.
Con riferimento alle dieci classi di composti indicate dai decreti 23 aprile e 16 dicembre 1998 (arsenico, cadmio, piombo, mercurio, cianuri, diossine, PCB, pesticidi organoclorurati, tributilstagno ed IPA) è bene distinguere tra il destino delle specie inorganiche e quello delle specie organiche.

Inquinanti organici

Lo studio del destino dei microinquinanti organici ha suscitato un crescente livello di attenzione nel corso degli anni a causa della loro capacità di bioaccumulo (sono essenzialmente lipofili) e conseguente biomagnificazione lungo la catena alimentare.

La presenza di composti organici nei reflui influenti negli impianti di trattamento non è tanto indagata quanto quella dei metalli ma esiste comunque una solida base di dati relativa in particolare a dati di impianti USA.

Uno dei lavori di maggior interesse è quello riportato in Lue-Hing et al. (1992), basato su dati relativi a 40 impianti a gestione pubblica (POTW: Publicly Owned Treatment Works) e a 7 impianti del MWRDGC (Metropolitan Water Reclamation District of Greater Chicago).
I dati relativi alla concentrazione media di inquinanti organici nei due studi menzionati e alla frequenza di campioni positivi all'analisi sono riportati in tabella 3.

Come si nota i composti organici volatili sono praticamente sempre presenti, ma in generale il loro range di concentrazione è estremamente ampio, mentre parte dei composti indagati non è stata rilevata nei campioni analizzati.

I meccanismi di rimozione degli inquinanti primari organici negli impianti di trattamento acque reflue sono essenzialmente quattro:
- volatilizzazione;
- sedimentazione;
- adsorbimento sul fiocco di fango attivo;

- biodegradazione.

La prima via di scomparsa è relativa ai soli composti organici volatili che subiscono "stripping" dalle acque durante il processo di ossidazione per mezzo dell'insufflazione d'aria.
La biodegradazione è un processo poco significativo vista la scarsa (o nulla) biodegradabilità dei composti in questione. Tra i composti aromatici solo quelli caratterizzati dalla presenza di un singolo anello benzenico, quali benzene, fenolo e toluene, risultano parzialmente biodegradabili.
Le vere vie di scomparsa dei composti organici ad alto peso molecolare restano dunque la sedimentazione e l'adsorbimento: in entrambi i casi si ha il trasferimento degli inquinanti dalla fase liquida a quella solida che viene poi rimossa attraverso lo spurgo del fango di supero.
Essendo questo un meccanismo particolarmente efficiente la concentrazione di microinquinanti organici negli effluenti dagli impianti di trattamento acque reflue risulta particolarmente bassa (vedi la tabella 4) e **le corrispondenti percentuali di rimozione sono estremamente elevate (mediamente 80%)** come si può verificare dai dati riportati in tabella 5, che riporta anche dati di rimozione relativi a sperimentazioni su scala pilota (Petrasek et al. 1983). E' importante sottolineare che i dati relativi allo studio POTW riguardano la percentuale di rimozione solo dei composti presenti nell'influente in concentrazione almeno tre volte superiore al limite di rilevabilità.
Dalla tabella si può evincere, inoltre, come composti di nostro interesse quali IPA e PCB presentino percentuali di rimozione superiori al 90% in tutti i casi riportati.
Nello studio citato è stato possibile determinare i fattori di concentrazione (determinati come rapporto tra la concentrazione nel fango umido e la concentrazione nell'influente per una specifica sostanza) per fanghi primari e secondari. I dati sono riportati in tabella 6. Si può notare come tali valori siano particolarmente elevati per i composti ad alto peso molecolare (come IPA e PCB) nei fanghi di sedimentazione primaria.
Alcuni composti vengono degradati nei processi di trattamento acque reflue ma i composti più resistenti (come p. es. i PCB) vengono semplicemente accumulati nel fango, senza subire alcuna degradazione data la loro scarsa idrosolubilità.
Nello studio in questione si hanno addirittura sostanze rinvenute nei fanghi biologici che non erano risultate determinabili (perché al di sotto del limite di rilevabilità) nell'influente.

Altri autori, quali il Manaham (1992), riportano gli intervalli di concentrazione riferiti al peso secco (mg/kgTS) riscontrati per PCB (0-105), DDT (0-1), Dieldrin (0-2), Aldrin (0-16), DDT (0-0.5)

Metalli

Le fonti di metalli pesanti nelle acque reflue sono molteplici: scarichi industriali, dilavamento delle strade, corrosione delle tubature.

La tabella 7 riporta le concentrazioni riscontrate negli influenti suddivisi in due tipologie a seconda che la portata derivante da acque industriali sia inferiore o superiore al 4%: **per Mercurio, Cadmio e Piombo si possono osservare valori di concentrazione doppi nel caso vengano trattate acque industriali che rappresentano più 4 % della portata influente.**
Un attento programma di pre-trattamento delle acque industriali prima del loro scarico in rete fognaria porta a significative diminuzioni nell'influente degli impianti di depurazione (vedi tabella 8).

Gli impianti di depurazione a fanghi attivati possono rimuovere i metalli in misura significativa.
La sedimentazione primaria effettua una parziale rimozione dei metalli presenti in forma insolubile o adsorbiti sui solidi sospesi. Il trattamento biologico a fanghi attivati rimuove i metalli più efficacemente rispetto alla sedimentazione primaria e opera con un duplice meccanismo i metalli in forma insolubile sono trattenuti per "intrappolamento" fisico dentro la matrice dei fiocchi, mentre i metalli solubili possono essere legati ai fiocchi tramite "ponti" creati da polimeri esocellulari di natura polisaccaridica (M.J.Brown e J.N.Lester). La tabella 9 riporta le efficienze di rimozione di 10 metalli (Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn) riscontrate in impianti di depurazione in piena scala (sedimentazione primaria + processo a fanghi attivati).
Si osserva che i metalli considerati, ad eccezione del manganese e del nichel, presentano efficienze di rimozione generalmente superiori al 60 % e talvolta anche dell'ordine dell'80 – 90 %.
Essendo il sistema a fanghi attivati un processo dinamico, le efficienze di rimozione sono influenzate da numerosi parametri operativi (SVI, età dei fanghi, rimozione dei solidi sospesi, concentrazione di ossigeno disciolto), chimico – fisici (temperatura, pH, concentrazione dei metalli, solubilità dei metalli, valenza dei metalli, concentrazione di eventuali agenti complessanti) e biologici (concentrazione dei polimeri esocellulari).
Occorre tenere conto, inoltre, che, al di sopra di valori critici di concentrazione, i metalli diventano tossici per i microrganismi; l'azione tossica è particolarmente selettiva nei confronti dei batteri nitrificanti. Al riguardo, è stata riscontrata la seguente scala di tossicità :
Hg > Cr (III) > Al > Fe > Cu > Ni > Cd > Cr (VI) > Zn
L'acclimatazione dei fiocchi biologici può ridurre notevolmente l'effetto tossico dei metalli; anche l'età dei fanghi migliora notevolmente la resistenza dei microrganismi agli effetti tossici dei metalli.

Alcuni valori di fattore di concentrazione in fanghi primari e fanghi attivi sono riportati in tabella 10. Dall'osservazione dei dati appare evidente che i fanghi biologici hanno maggiori capacità di rimozione rispetto ai fanghi primari, forse dovuta alla presenza di polimeri extracellulari. Parte dei metalli vengono rimossi attraverso fenomeni puramente chimici, come la precipitazione, sotto forma di idrossidi, carbonati o solfuri,

a seconda delle condizioni del reattore.

Cianuri

La concentrazione di cianuri nelle acque reflue grezze (vedi tabella 11) è estremamente variabile e dipende dalla tipologia dell'industria di provenienza (acciaierie, impianti di incenerimento, ecc.).
In tabella 12 sono riportati dati relativi alla rimozione di cianuri.

Bibliografia

Brown M.J. e Lester J.N. (1979): Metal removal in activated sludge - the role of bacterial extracellular polymers. *Wat. Res.*, 13, 817-837, 1979

Lue-Hing C., Zenz D.R., Kuchenrither R. (1992): Municipal Sawage Sludge Management, processing, utilization and disposal. Volume 4. Technomic publishing.

Manaham S.E. (1992): Enviromnental Chemestry. Lewis Publisher.

Hannah et al. (1986): Comparative removal of toxic pollutants by six WWTP. Jour. WPCF, 58:27;

Petrasek et al. (1983): Fate of organic compounds in WWTP. Jour. WPCF, 55:1286.

Tabak et al. (1981): Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. Jour. WPCF 53:1503.

Tabella 3 - Presenza di inquinanti organici negli influenti di impianti di depurazione.

ANALITA	40 POTW		MWRDGC	
	Frequenza rilevam. %	Max conc. µg/l	Frequenza rilevam. %	Max conc. µg/l
Acenaphthene	3	21	0	-
Acrylonitrile	<1	82	0	-
Benzene	61	1560	75	31.8
Carbon tetrachloride (tetrachloromethane)	9	1900	0	-
Chlorobenzene	13	1500	0	-
1,2,4 - Trichlorobenzene	10	4300	0	-
Hexachlorobenzene	1	20	0	-
1,2 - Dichloroethane	15	76,000	12	3.1
1,1,1 - Trichloroethane	85	30,000	100	37.9
Hexachforoethane	<1	12	0	-
1,1 - Dichloroethane	31	24	25	0.8
1,1,2 - Trichloroethane	7	135	0	-
1,1,2,2 - Tetrachloroethane	7	52	0	-
Chloroethane	1	38	0	-
2 - Chloroethyl vinyl ether	<1	10	0	-
2 - Chloronaphthalene	<1	7	0	-
2,4,6 - Trichlorophenol	5	11	0	-
Parachlorometacresol	3	41	0	-
Chloroform (trichloromethane)	91	430	88	10.9
2 – Chlorophenol	3	5	0	-
1,2 - Dichlorobenzene	23	440	0	-
1,3 - Dichlorobenzene	7	270	0	-
1,4 - Dichlorobenzene	17	200	0	-
1,1 - Dichloroethylene	26	243	-	-
1,2 - Trans-dichloroethylene	62	200	88	2.6
2,4 - Dichlorophenol	7	25	-	-
1,2 - Dichloropropane	7	2600	-	-
1,3 - Dichloropropylene	2	100	0	-

2,4 - Dimethylphenol	10	55	38	11.2
Ethylbenzene	80	730	88	15.5
2,4 - Dinitrotoluene	1	-	-	-
2,6 - Dinitrotoluene	<1	5	0	-
1,2 - Diphenylhydrazine	1	5	0	-
Fluoranthene	7	5	50	12.6
4 - Bromophenyl phenyl ether	<1	5	0	-
Bis (2-chloroethoxy) methane	1			
Bis (2-chloroethoxy) methane	1	5	0	-
Methylene chloride (dichloromethane)	92	49,000	100	89.9
Methyl chloride (chloromethane)	11	1900	0	-
Methylbromide	3	164	0	-
Bromoform (tribromomethane)	2	81	0	-
Dichlorobromomethane	8	22	50	1.2
Trichlorofluoromethane	9	190	12	-
Dichlorodifluoromethane	2	1000	0	-
Chlorodibramamethane	8	3	0	-
Hexachlorobutadiene	<1	5	0	-
Isophorone	2	23	-	1.4
Naphthalene	49	150	75	5.3
2 - Nitrophenol	<1	64	0	-
2,4 - Dinitrophenol	<1	7	0	-
N-nitrosodimethviamine	2	14	0	-
Pentachlorophenol	29	640	0	-
Phenol	79	1400	100	89,5
Bis (2-ethylhexyl) phthalate	92	670	100	52.0
Butylbenzylphthalate	57	560	100	9.0
Di-n-butylphthalate	64	140	100	506.5
Di-n-octylphthalate	-	210	50	12.0
Diethylphthalate	53	42	88	7.3
Dimethylphthalate	11	110	25	1.1
Benzo(a)anthracens (1,2	3	15	12	2.5

benzanthracene)				
Benzo(a)pyrene	1	10	0	-
3,4 - Benzofluoranthene	<1	5	0	-
Benzo(k)fluoranthene	<1	5	0	-
Benzo(ghi)perylene	1	35	0	-
Chrysene	3	5	12	3.8
Acenaphthylene	<1	5	25	1.4
Anthracene	18	93	12	0.8
Dibenzo(a.h)anthracene	1	5	0	-
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1	5	0	-
Fluorene	4	5	50	2.0
Phenanthrene	20	93	100	5.1
Pyrene	7	84	50	13.5
Tetrachloroethylene	95	5700	100	22.9
Toulene	94	13,000	100	54.3
Trienloroethylene	90	18,000	88	21,7
Vinyl chloride (chloroethylene)	6	3900	0	-
Aldrin	-	5	25	0.08
Dieldrin	<1		0	-
4-4 DDE	<1	1.20	0	-
4-4 DDD	<1	2.70	0	-
Alpha-endosultar	1	2.70	0	-
Heptachlor epoxide	<1	0.5	0	-
Heptachlor	5	0.5	0	-
Alpha-BHC	8	4.4	0	-
Beta-BHC	<1	1000	0	-
Delta-BHC	3	1400	0	-
Gamma-BHC (Lindane)	26	3.9	0	-
PCB-1242 (Aroclor 1242)	5	46.6	0	-
PCB-1254 (Aroclor 1254)	1	5.5	38	0.41
PCB-1248 (Aroclor 1248)	0	-	25	1.99
PCB-1260	0	-	38	1.18

Tabella 4 - Presenza di inquinanti organici negli effluenti di impianti di depurazione.

	40 POTW		MWRDGC	
ANALITA	Frequenza rilev. %	Max conc. ug/l	Frequenz a rilev. %	Max conc. µg/l
Acenaphthylene	1	5	0	-
Benzene	23	72	0	-
Carbon tetrachloride (tetrachloromethane)	6	67	0	-
Chlorobenzene	3	9	0	-
1,2,4 - Trichlorobenzene	4	310	0	-
Hexachlorobenzene	1	10	-	-
1,2 - Dichloroethane	8	13,000	25	4.6
1,1,1 - Trichloroethane	52	3500	38	29.0
1,1 - Dichlorethane	8	6	0	-
1,1,2 - Trichloroethane	3	6	0	-
1,1,2,2 - Tetrachloroethane	-	-	-	-
Chloroethane	<1	5	0	-
2,4,6 - Trichlorophenol	3	3	0	-
Parachlorometacresol	<1	4	0	-
Chloroform (trichloromethane)	82	87	75	15.7
2 - Chlorophenol	1	5	0	-
1,2 - Dichlorobenzene	8	27	0	-
1;3 - Dichlorobenzene	2	5	0	-
1,4 - Dichlorobenzene	3	9	0	-
3,3 - Dichlorobenzidine	<1	5	0	-
1,1 - Dichloroethylene	10	11	0	-
1,2 – Trans-dichloroethylene	13	17	12	0.8
2,4 - Dichlorophenol	4	3	0	-
1,2 - Dichloropropane	4	8	0	-
2,4 - Dimethylphenol	4	10	0	-
2,4 - Dinitrotoluene	<1	2	0	-
1,2 - Diphenythydrazine	<1	2	0	-
Ethylbenzene	24	49	12	0.7

Fluoranthene	1	5	12	0.6
Methylene chloride (dichloromethane)	86	62,000	100	41.1
Methyl chloride (chloromethane)	7	540	0	-
Methyl bromide	1	220	-	-
Bromoform (tribromomethene)	3	5	0	-
Dichlorobromomethane	16	6	75	10.1
Trichlorofluoromethane	4	14	0	-
Dichlorodifluoromethane	<1	58	0	-
Chlorodibromomethane	8	5	0	-
Isophorone	1	12	12	0.6
Naphthalene	6	24	0	-
2 - Nitrophenol	3	14	0	-
4 - Nitrophenol	2	220	0	-
4,6 - Dinitro-o-cresol	<1	2	0	-
Pentachlorophenol	27	440	0	-
Bis (2-ethylhexy) phthalate	84	370	100	19.4
Butyl benzyl phthalate	11	34	0	-
Di-n-butyl phthalate	52	97	100	31.7
Di-n-octyl phthalate	4	13	0	-
Diethyl phthalate	13	7	0	-
Dimethyl phthalate	2	5	0	-
Benzo(a)anthracene (1,2-benzanthracene)	2	11	0	-
Chrysene	2	11	0	-
Acenaphthene	2	7	0	-
Anthracene	3	32	0	-
Benzo(ghi)perylene (1,12-benzoperylene)	<1	4	0	-
Fluorene	<1	5	0	-
Phenanthrene	3	32	0	-
Dibenzo(a,h)anthracene	<1	5	0	-
Indano(1,2,3-cd)pyrene	1	5	0	-
Pyrene	<1	5	0	-
Tetrachloroethylene	79	1200	75	7.0
Toulene	53	1100	25	1.0

Trichloroethylene	45	230	25	12.2
Vinyl chloride (chloroethylene)	2	200	0	-
Aldrin	3	6.0	0	-
Dieldrin	<1	0.04	0	-
Chlordane (tech. mixture and metaboilles)	<1	0.2	0	-
4,4' -DDD (p.p.'-TDE)	1	0.3	0	-
Heptachlor	2	1.5	0	-
Heptachlor epoxide	2	0.5	0	-
Alpha-BHC	8	0.74	0	-
Beta-BHC	40	1.7	0	-
Gamma-BHC (lindane)	33	1.40	12	0.05
Delta-BHC	3	1.3	0	-
PCB-1242 (Aroclor 1242)	1	2.6	-	-
PCB-1254 (Aroclor 1254)	<1	0.5	25	0.25
PCB-1260 (Aroclor 1260)	0	-	12	0.11

Tabella 5 - Rimozione di inquinanti organici nei sistemi di trattamento secondari.

	Impianto pilota a fanghi attivi (2 campagne) Rimozione %		Media di 40 POTW Rimozione %
ANALITA	Campagna 1	Campagna 2	
Acenaphthene	97	-	-
Benzene	-	-	77
Carbon tetrachloride (tetrachloromethane)	-	74	-
1,2 - Dichloroethane	-	84	-
1,1,1 - Trichloroethane	-	-	88
1,1 - Dichloroethane	-	94	-
Bis (2-chloroethyl) ether	-	80	-
Chloroform (trichloromethane)	-	86	62
1,2 - Dichlorobenzene	-	94	-
1,1 - Dichloroethylene	-	92	-
1,2 - Trans-dichloroethylene	-	-	80
2,4 - Dichlorophenol	-	99	-
2,4 - Dimethylphenol	99	-	-
Ethylbenzene	-	93	90
Fluoranthene	94	95	-
Methylene chloride (dichloromethane)	-	-	48
Bromoform (tribromomethane)	-	65	-
Isophorone	-	98	-
Naphthalene	99	97	92
Pentachlorophenol	19	96	-
Phenol (4-APP method)	95	86	-
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	79	87	62
Butyl benzyl phthalate	96	-	94
Di-n-butyl phthalate	94	88	68
Di-n-octyl phthalate	83	-	-
Diethyl phthalate	97	-	91
Dimethyl phthalate	98	-	-

Benzo(a)anthracene (1,2-benzanthracene)	98	-	-
Chrysene	97	-	-
Acenaphthylene	97	-	-
Fluorene	98	-	-
Phenanthrene	97	95	-
Pyrene	94	95	-
Tetrachloroethylene	-	-	82
Toulene	-	-	93
Trichloroethylene	-	-	90
Heptachlor	93	65	-
Gamma-BHC (Indiana)	45	18	-
PCB-1254 (Aroclor 1254)	98	-	-

Tabella 6 - Rapporto tra le concentrazioni di inquinanti nel fango umido e nell'influente per fanghi primari e secondari

ANALITA	FATTORI DI CONCENTRAZIONE				
	PRIMARIO		SECONDARIO		
	Petrasak et al. 1982 JWPCF	Hannah et al. 1986 JWPCF	Petrasak et al. 1982 JWPCF	Hannah et al. 1986 JWPCF	EPA 440/1 82/303
Acenaphthene	84	-	1.0	-	-
Benzene	-	-	-	-	0.11
Carbon tetrachloride (tetrachloromethane)	-	0.3	-	0.2	-
1,2,4 - Trichlorobenzene	-	-	-	-	6.8
1,2 - Dichloroethane	-	0.8	-	0.18	-
1,1,1 - Trichloroethane	-	-	-	-	0.20
1,1 - Dichloroethane	-	0.9	-	0.06	-
Bis(2-chloroethyl)ether	-	0.9	-	0.9	-
Chloroform (trichloromethane)	-	0.9	-	0.08	0.25
1,3 - Dichlorobenzene	-	6.2	0	0.5	0.0
1,1 - Dichloroethylene	-	0.7	-	0.07	0.0
2,4 - Dichlorophenol	-	0.8	0	0.0	0.0
2,4 - Dimethylphenol	0.3	-	0.3	-	-
Ethylbenzene	-	2.8	-	0.03	0.39
Fluoranthene	173	38.5	5.0	4.2	17
Methylene chloride (dichloromethane)	-	-	-	-	0.37
Bromolorm (tribromethane)	-	0.3	-	0.2	-
Methylchloride (chloromethane)	-	-	-	-	0.0

Tabella 6 - Rapporto tra le concentrazioni di inquinanti nel fango umido e nell'influente per fanghi primari e secondari (segue)

ANALITA	FATTORI DI CONCENTRAZIONE				
	PRIMARIO		SECONDARIO		
	Petrasak et al. 1982 JWPCF	Hannah et al. 1986 JWPCF	Petrasak et al. 1982 JWPCF	Hannah et al. 1986 JWPCF	EPA 440/1-82/303
Isophorone	-	0.8	0	0.2	-
Naphthalene	45	5.7	0.1	0.3	3.8
4 - Nitrophenol	-	-	-	-	13
Pentachlorophenol	54	1.4	2.0	1.4	2.5
Phenol (4-AAP method)	9.0	3.7	3.0	5.0	0
Bis(2-ethylhexyl) phthalats	130	33.0	19.0	48.3	15
Butyl benzyl phthalate	244	15.8	3.0	4.2	-
Di-n-butyl phthalate	79	-	4.0	-	1.8
Di-n-octyl phthalate	187	-	17.0	-	-
Diethyl phthalate	1.5	-	3.0	-	0
Dimethyl phthalate	1.0	-	1.0	-	-
Benzo(a)anthracene (1,2-benzanthracene)	136	-	8.0	-	2
Chrysene	154	-	7.0	-	-
Anthracene	138	-	3.0	-	-
Fluorene	103	-	1.0	-	-
Phenanthrene	122	30	1.0	2.4	-
Pyrene	218	38.5	3.0	4.3	6
Tetrachloroethylene	-	-	-	-	0.19
Heptachlor	68	30.2	19	25.3	-
Gamma-BHC (lindane)	25	25.9	4.0	5.1	-
Toxaphene	173	-	19	-	-

Tabella 7 - Presenza di metalli pesanti (mg/l) negli influenti di impianti di depurazione.

Metallo	239 Plant Survey		MWRDGC			
	Ind. Flow <4%	Ind. Flow >4%	Lamont	Hannover Park	Calumet	North Side
Cadmio	0.0095	0.0166	0.01	0	0.02	0
Cromo	0.025	0.145	0.01	0.01	0.07	0.03
Rame	0.095	0.151	0.07	0.08	0.07	0.05
Piombo	0.042	0.103	0.03	0.01	0.04	0.01
Mercurio	0.006	0.0012	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001
Nichel	0.037	0.140	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Zinco	0.238	0.354	0.1	0.6	0.6	0.2

Tabella 8 - Concentrazioni (mg/l) medie annue di metalli in acque reflue grezze.

Anno	Concentrazioni medie (mg/l)					
	Cadmio	Cromo	Rame	Piombo	Nichel	Zinco
1983	0.01	0.09	0.11	0.04	0	
1984	0.01	0.11	0.13	0.05	0	0.2
1985	0.01	0.07	0.1	0.03	0	0.3
1986	0.01	0.07	0.09	0.02	0	0.3
1987	0.01	0.08	0.13	0.04	0	0.2
1988	0	0.08	0.11	0.02	0	0.2
1989	0	0.06	-	-	0	

Tabella 9 – Valori di efficienza di rimozione riscontrati in impianti di depurazione in piena scala (sedimentazione primaria + processo a fanghi attivi)

Concentrazione del metallo (mg/l) nello scarico influente	Intervallo dei valori riscontrati per l'efficienza di rimozione (%)	Efficienza media di rimozione (%)	Legenda
Alluminio			
0,5 – 1,75	70 – 98	92	(5)
Cadmio			
0,03 – 0,12	57 – 92	80	(5)
0,002 – 0,01	51 – 100	50	(6)
0,001 – 0,002	30 – 64	63	(4)
0,018		11	(2)
0,01 – 0,028		47	(3)
Cromo			
0,01 – 0,03	63 – 84	76	(5)
0,03 – 0,8	75 – 99	54	(6)
0,03	80 – 84	33	(8)
0,06 – 0,09		70	(7)
0,059		78	(2)
4,4 –38,0		88	(1)
0,3 – 0,315		82	(3)
Ferro			
1,0 – 2,95	95 – 98	97	(5)
0,457 – 0,7	87 – 88	88	(3)
1,047		72	(3)
Manganese			
0,02 – 0,1	25 – 31	6	(6)
0,032 – 0,038		28	(3)
Mercurio			
0,0002 – 0,0014	92 –100	97	(5)
0,001 – 0,009	68 –76	62	(6)
0,0006		17	(2)
0,0005		72	(3)
Nichel			
0,06 – 0,25	40 – 74	55	(5)
0,03 – 1,6	0 – 100	1	(6)
0,02 – 0,04	25 – 57	61	(8)
0,05 – 0,08	28 – 42	45	(7)
0,191	53 – 65	41	(3)

Piombo			
0,02 – 0,06	83 – 95	89	(5)
0,01 – 0,49	42 – 100	79	(6)
0,02 – 0,06	43 – 63	73	(4)
0,14 – 0,4	97 – 99	65	(7)
0,16			(2)
0,98 – 1,1			(3)
Rame			
0,05 – 0,16	78 – 98	93	(5)
0,04 – 0,66	70 – 90	60	(6)
0,01 – 0,093	69 – 85	79	(4)
0,06 – 0,12	75 – 79	55	(7)
0,17	85 – 91	61	(2)
0,1 – 0,13	70 – 86	77	(3)
Zinco			
0,18 – 0,51	91 – 97	93	(5)
0,23 – 8,94	67 – 90	50	(6)
0,31 – 0,6	44 – 75	78	(8)
0,5 – 0,6	74 – 96	60	(7)
0,35	78 - 100	48	(2)
0,18 – 0,43		- 60	(3)

Legenda

(1) J.S.Atwell e T.N.Wyman, Wat. Sewage Wks, 124, 86-90, 1977
(2) H.G.Brown *et al.*, Envir. Lett., 5, 103-114, 1973
(3) K.Y.Chen *et al.*, J. Wat. Pollut. Control Fed., 46, 2663- 2675, 1974
(4) J.N. Lester *et al.*, Sci. Total Envir., 1979
(5) M.M.Nomura e R.H.F.Young, Wat. Resour. Res. Centre Rep. No 82, Univ. Of Hawaii, 1974
(6) B.G.Oliver e E.G.Cosgrove, Wat. Res., 8, 869-874, 1974
(7) P.Roberts *et al.*, Prog. Wat.Technol., 8, 301-306, 1977
(8) S.Stoveland *et al.*, Sci. Total Envir., 1979

Tabella 10 – Fattore di concentrazione di metalli in fanghi primari e secondari

METALLO	Fanghi primari			Fanghi attivi			Primari + Attivi
	Petrasek et al. 1983 JWPCF	Petrasek et al. 1983 JWPCF	Hannah et al. 1986 JWPCF	Petrasek et al. 1983 JWPCF	Petrasek et al. 1983 JWPCF	Hannah et al. 1986 JWPCF	Data from MWRDGC North Side
Cadmio	6.7	7.4	24.0	4.2	7.6	16.0	-
Cromo	32.4	4.2	70.6	25.1	7.2	57.9	9.2
Rame	38.8	14.5	68.1	22.5	14.9	43.2	9.0
Piombo	36.6	24.4	61.2	17.2	23.8	32.1	16.2
Nichel	32.4	10.8	36.8	10.0	7.9	24.8	-
Zinco	37.4	42.4	-	15.3	28.3	-	10.7

Tabella 11 - Concentrazione media annua (mg/l) di cianuri in acque reflue grezze.

Anno	Impianti MWRDGC - Concentrazione in mg/l			
	North Side	Calumet	Hannover Park	John Egan
1982	0.093	0.397	0.036	0.070
1983	0.090	0.278	0.037	0.086
1984	0.081	0.657	0.025	0.043
1985	0.078	0.581	0.024	0.040
1986	0.077	0.466	0.026	0.058
1987	0.071	0.427	0.022	0.056
1988	0.066	0.352	0.016	0.048
1989	0.047	0.334	0.019	0.025

Tabella 12 - Rimozioni medie di cianuri in alcuni impianti di depurazione.

Impianto di trattamento	Concentrazione in ingresso mg/l	Concentrazione in uscita mg/l	Rimozione %
MWRDGC			
Calumet	0.352	0.029	91.8
North Side	0.066	0.014	78.8
John Egan	0.048	0.017	34.8
Lemont	0.013	0.010	23.1
40 PCTW			
Minimo	0.003		
Massimo	7.58	0.15	98

Valutazione dell'effetto del trattamento finale di fitodepurazione previsto nell'ambito del progetto Fusina

La fitodepurazione rappresenta l'insieme dei processi tecnologici che si basano sull'impiego di piante, finalizzato alla bonifica ed al recupero di ambienti o matrici contaminati. In particolare è ormai dimostrato che, in taluni casi, i processi di fitodepurazione applicati ad acque contaminate da metalli pesanti ovvero da composti organici tossici possono raggiungere elevati livelli di efficienza.

Contaminanti organici

Le piante agiscono nei confronti dei contaminanti organici attraverso differenti meccanismi:

a) assorbimento diretto del contaminante, seguito da trasformazione metabolica ed eventuale accumulo di cataboliti non tossici nei tessuti vegetali (fitodegradazione);
b) rilascio, insieme agli essudati radicali, di enzimi che catalizzano la degradazione dei composti organici inquinanti;
c) stimolo delle popolazioni microbiche in grado di degradare i contaminanti;
d) fitovolatilizzazione.

La fitodegradazione è un processo per cui alcune piante assorbono e successivamente degradano inquinanti organici, i quali, in alcuni casi, possono essere trasformati in molecole molto semplici che vengono utilizzate dalle piante stesse come nutrienti.
Le piante possono secernere enzimi (es. deidrogenasi) capaci di scindere legami chimici ed avviare i processi di degradazione di molti composti organici quali trinitrotoluene (TNT), tricloroetilene (TCE), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), pesticidi, erbicidi ecc.. Anche in questo caso, le molecole semplici prodotte possono essere utilizzate dalla pianta come sostanze nutritive.
L'assorbimento dei composti organici è un meccanismo di rimozione molto efficace nel caso di composti moderatamente idrofobici (log K_{ow} 1-3,5) quali BTEX (benzene-toluene-etilbenzene-xileni), solventi clorurati e composti alifatici a catena corta. Le sostanze con elevata idrofobicità (log K_{ow} >3,5) possono invece essere soggette a processi di depurazione mediante fitostabilizzazione.
L'assunzione diretta di composti organici da parte delle piante dipende dall'efficienza di assorbimento, dal tasso di traspirazione e dalla concentrazione dei contaminanti nel mezzo. A sua volta, l'efficienza di assorbimento dipende sia dalle proprietà chimico-fisiche del contaminante che dallo stato fisiologico delle specie vegetali. La traspirazione è funzione del tipo di pianta, dell'estensione della superficie fogliare, della temperatura, della presenza di nutrienti ecc..
Una volta assorbito dalla pianta, un composto organico può andar soggetto ad una vasta gamma di processi metabolici che ne modificano la struttura originale. Ad esempio, il

TCE viene trasformato in cataboliti meno tossici (es. tricloro etanolo, acido tricloro acetico ed acido dicloro acetico), i quali sono successivamente mineralizzati fino a CO_2 ed acqua.
Mediante il rilascio di essudati, nella zona circostante le radici delle piante (rizosfera), si determina, grazie all'apporto di carbonio organico per le sintesi cellulari, un effetto di stimolo dell'attività microbica, la quale, di conseguenza, contribuisce ad un incremento della possibilità di biodegradazione di composti organici inquinanti.
Alcune sostanze organiche contaminanti possono infine essere assorbite e modificate dalle piante in una forma chimica volatile che viene rilasciata in atmosfera. Questo processo di fitovolatilizzazione si è rivelato particolarmente efficace per alcuni composti clorurati, anche se si impone estrema cautela nell'adottarlo.

Contaminanti inorganici

Le piante possono essere impiegate con successo nella decontaminazione di inquinanti inorganici, quali metalli pesanti, arsenico, radionuclidi ecc..
In particolare, i metalli pesanti, non essendo soggetti a processi di biodegradazione, possono venire asportati dall'ambiente contaminato grazie alla capacità che alcune specie vegetali hanno di assorbire ed accumulare tali elementi.
In questo contesto sono in corso di affinamento diverse soluzioni applicative:

a) **fitoestrazione** - Piante ad elevata capacità di accumulo (iper-accumulatrici) estraggono i metalli dalla matrice contaminata e li concentrano nella porzione epigea. La pianta tal quale può arrivare a contenere il metallo in oggetto fino a concentrazioni misurabili in termini di alcune unità percentuali, mentre le ceneri della stessa possono raggiungere contenuti del 40% ed oltre.
b) **rizofiltrazione** - Il processo è specifico per le acque. Vengono impiegate piante iper-accumulatrici ad apparato radicale particolarmente diffuso, in grado di captare, assorbire e concentrare i metalli.
c) **fitovolatilizzazione** - Come per i composti organici, anche per alcuni metalli sono in corso di studio appropriati processi fitodepurativi attraverso i quali il metallo assorbito viene convertito in forme chimiche volatili. Esperimenti condotti con arsenico (As) e mercurio (Hg) sembrano promettere buoni risultati. Il processo non è comunque privo di rischi ambientali.

Per quanto riguarda i processi di fitodepurazione più utilizzati nella rimozione di metalli, si possono distinguere due approcci fondamentali:

a) impiego di piante acquatiche quali, ad esempio, il giacinto d'acqua (*Eichornia crassipes*);
b) impiego di piante terricole, le quali, grazie alla rizosfera sommersa, sono in grado di rimuovere notevoli quantità di contaminanti con il processo di rizofiltrazione.

E' noto fin dalla metà degli anni '70 che le piante vascolari (anche in associazione con alghe) sono capaci di concentrare metalli pesanti quali cadmio (Cd), piombo (Pb) e Hg fino a livelli per lo meno di un ordine di grandezza superiori rispetto a quelli che si ritrovano nelle acque in cui queste stesse piante crescono.
Le suddette specie vegetali riescono ad accumulare, in particolare nei tessuti radicali, elevate concentrazioni di As, Cd, Pb, e Hg, in misura superiore alle piante terricole.
L'assorbimento dei metalli è influenzato dalle caratteristiche chimico-fisiche delle acque da depurare e dalle condizioni fisiologiche delle piante.
Come già sottolineato in precedenza, il metallo deve trovarsi in forma biodisponibile. Il problema della speciazione è molto importante per definire fino a che livello un certo elemento potrà essere assorbito e quanto la concentrazione dello stesso potrà essere compatibile con la soglia di fitotossicità. Non è stato del tutto chiarito, d'altra parte, il rapporto tra biodisponibilità ed assorbimento. Si ritiene tuttavia che i metalli presenti nel substrato di crescita vengano assorbiti dalle radici e quindi trasportati attraverso le membrane cellulari grazie a processi attivi e passivi.

Nella fitodepurazione è necessario considerare alcuni aspetti generali:

1) – i fattori che modificano lo stato fisico-chimico (es. pH) delle acque finiscono per influenzare la biodisponibilità di un determinato metallo;
2) – i metalli biodisponibili sono presenti come acqua-ioni ovvero come complessi solubili. In condizioni riducenti i metalli sono per lo più non disponibili;
3) – l'assorbimento da parte delle specie vegetali segue un andamento stagionale, con punte in primavera e minimi in estate;
4) – le situazioni legate agli effetti tossici (fitotossicità) dei contaminanti sulle piante impiegate nei processi fitodepurativi. Ad esempio, As e Hg sono 10 volte più tossici di Pb. Anche Cu (rame), segnalato seppur non compreso in termini prescrittivi nell'elenco delle 10 sostanze vietate dai decreti 23 aprile e 16 dicembre 1998, risulta molto tossico già a concentrazioni di 0,05-0,15 µg/ml.

Applicazioni pratiche

Spesso è stato impiegato il giacinto d'acqua nel contesto di due principali sistemi operativi.

Monocoltura in condizioni di lagunaggio

Il metallo viene assorbito fino a quando non si raggiunge uno stadio di equilibrio tra pianta e substrato edafico esterno; a questo punto la pianta viene raccolta.
Gli inconvenienti principali derivanti dall'applicazione di questo metodo sono:

a) - lo smaltimento della biomassa contaminata raccolta;
b) - l'insorgenza di organismi fitopatogeni in grado di distruggere la monocoltura;

c) - la necessità di turni ciclici di raccolta delle piante, per la quale devono essere impiegati mezzi speciali.

Il giacinto d'acqua si adatta inoltre solo in regioni temperate dove l'acqua non va soggetta a congelamento. Altre specie vegetali, quali *Egeria densa* e *Ceratophyllum demersum*, in condizioni di lagunaggio, hanno mostrato la tendenza ad accumulare quantità cospicue di arsenico (fino a 1.120 µg/g), ciò probabilmente a causa della somiglianza tra il fosforo (P) e l'As. L'arsenico viene assunto, come nutriente, al posto del fosforo. Ne deriva che, in presenza di elevate concentrazioni di P, l'assorbimento di As risulta notevolmente ridotto. Infine l'As (V) viene assorbito più efficacemente dell'As (III).

Rizofiltrazione

Le piante acquatiche utilizzabili ai fini depurativi presentano una contenuta produzione di biomassa ed una bassa velocità di crescita. Ciò limita la quantità di contaminante che, in termini assoluti, può essere rimossa dal substrato.
Le piante terricole, d'altra parte, posseggono un più esteso apparato radicale, dotato di numerosi peli radicali, i quali espongono un'estesa superficie assorbente nel mezzo di crescita in cui si trovano le piante stesse.
La rizofiltrazione prevede l'impiego di specie vegetali acquatiche in coltura idroponica. Preferibilmente le piante da utilizzare dovrebbero possedere un apparato radicale il più esteso possibile ed essere in grado di assorbire i metalli per un arco di tempo prolungato. Le suddette piante dovrebbero altresì garantire una produzione di biomassa vegetale non inferiore a 1,5 kg (peso secco)/mese/m^2 superficie. Le specie più indicate sono *Brassica juncea* e *Helianthus annuus*. Entrambe queste piante concentrano il metallo nelle radici e ne traslocano solo modeste quantità nella porzione epigea. In caso di traslocazione elevata, il sistema risulta meno efficiente.
Tali specie attuano non solo l'asporto dei contaminanti attraverso assorbimento radicale ma promuovono anche la precipitazione dei metalli nell'ambito del sistema radicale a seguito di processi di essudazione di fosfati.
Per alcuni metalli, il fattore di concentrazione CF (rapporto tra la concentrazione nelle radici e quella nell'acqua) risulta dell'ordine di 60.000. La *Brassica juncea* è in grado di rimuovere quantità di Pb e di Cd con valori di CF pari rispettivamente a 1.500 e 20.000.
I tempi di risposta per la rimozione del Pb sono molto rapidi. Fino a concentrazioni di 200 µg/ml si ha una riduzione di concentrazione nelle acque del 50% in 2 h, senza alcun sintomo di tossicità.
Anche il girasole (*Helianthus annuus*) trova largo impiego nei processi di rizofiltrazione. In 2 h è in grado di ridurre drasticamente la concentrazione in acqua di Cd e Pb.
La rizofiltrazione si applica soprattutto quando sono in gioco notevoli volumi d'acqua da depurare con basse concentrazioni di contaminanti. Questa sembra essere la condizione nel caso in esame, a valle della linea di depurazione di Fusina.

La filiera di finissaggio delle acque prevede sia la rimozione dei metalli che la riduzione dei volumi per effetto dell'evaporazione. Sarà necessaria quindi una raccolta periodica ed un apposito trattamento della biomassa vegetale contaminata.

Conclusioni

Le associazioni tra piante e microorganismi costituiscono un efficace sistema ecologico integrato per il trattamento di composti organici tossici.

Delle quattro principali vie attraverso le quali i processi fitodepurativi possono attuarsi, vale a dire la fitoestrazione o fitoaccumulazione (anche nell'accezione di rizofiltrazione), la fitovolatilizzazione, la fitodegradazione e la biodegradazione rizosfera-dipendente, queste due ultime risultano particolarmente mirate negli interventi di abbattimento dei contaminanti organici sia nel suolo che nelle acque reflue.
La bonifica biologica mediante sistemi fitodepurativi (phytoremediation) dei composti organici tossici trae fondamento dal fatto che gli organismi vegetali sono in grado di condurre una serie di reazioni enzimatiche traendo energia dalla radiazione solare, reazioni che in vario modo portano alla trasformazione ovvero alla mineralizzazione delle molecole organiche assunte dal substrato edafico.
Risulta perciò evidente come i possibili obiettivi dei sistemi depurativi basati sul ricorso alle attività metaboliche delle piante siano stati di volta in volta identificati, in questi ultimi anni, nei composti di maggiore rilevanza ambientale quali i PCBs (bifenili policlorurati), i PAHs (o IPA, idrocarburi policiclici aromatici), i residui di pesticidi compresi quelli clorurati, i residui delle filiere di produzione e smaltimento degli esplosivi, molte altre sostanze organiche ad elevata tossicità (esteri fosforici, ftalati, polifenoli, solventi clorurati quali il tricloroetilene/TCE).
Le piante ed i microorganismi associati ad esse sia in rapporto simbiontico vero e proprio (es. rizobi e micorrize) che a livello di comunità rizosferiche sono in grado di degradare i suddetti contaminanti organici o, per lo meno, limitarne la migrazione diffusa nell'ambiente. Vari enzimi capaci di degradare composti organici tossici sono stati identificati nelle piante o nei loro essudati radicali. In generale, tuttavia, la nostra conoscenza dei meccanismi di degradazione dei contaminanti organici da parte del metabolismo vegetale è di gran lunga più limitata rispetto a quella delle reazioni degradative condotte da singole specie di microorganismi o consorzi microbici. Risulta inoltre difficile stabilire con precisione il contributo della microflora rizosferica al processo complessivo di fitodepurazione dei contaminanti organici.
Per tutte le sostanze sopra citate e per molte altre, forse di minore interesse nel contesto specifico dell'Area Industriale di Porto Marghera, è disponibile una estesa letteratura scientifica che va dalle prove di fitodepurazione in scala di laboratorio alle verifiche di campo, con risultati, talvolta, decisamente positivi.
In conclusione, i progressi segnati sin dalle prime applicazioni dei sistemi di bonifica basati sull'impiego di essenze vegetali per l'abbattimento di composti organici, consentono oggi di guardare alla fitodepurazione con la stessa attenzione prestata ad altre opzioni biotecnologiche in campo ambientale.

Nel caso specifico dell'applicazione di una sezione di fitodepurazione a valle dell'impianto per il trattamento dei reflui industriali di Fusina, tenuto conto delle specifiche già richieste per la qualità degli scarichi in uscita da quel depuratore, è **possibile concludere che tale unità costituisce comunque un utile stadio di finissaggio e nobilitazione delle acque.**
Nell'ambito del progetto Fusina l'impianto di fitodepurazione previsto sembrerebbe chiamato a svolgere un'azione di finissaggio dalle acque già depurate nelle quali sono previste concentrazioni ormai molto ridotte dei contaminanti.
Una sezione di fitodepurazione a valle della linea di trattamento fisico-chimico si pone tuttavia come ulteriore garanzia di abbattimento delle eventuali concentrazioni residuali delle sostanze in oggetto, senza eccessive complicazioni aggiuntive nella gestione del ciclo depurativo.
Devono comunque essere individuate piante idonee per l'asporto di ogni specifico contaminante. La tecnologia è peraltro ancora in una fase di messa a punto, ed è suscettibile di notevoli miglioramenti. **Stante l'attuale difficoltà nell'individuare una capacità percentuale di abbattimento specifica per gli inquinanti vietati dai decreti 23 aprile e 16 dicembre 1998 e stante l'attuale indeterminatezza del progetto di laguna di finissaggio previsto dal Progetto Integrato Fusina,** si è preferito fornire nella tabella 13 **un'indicazione qualitativa** dell'efficacia dei possibili interventi di finissagio con fitodepurazione.

Tabella 13 - Potenziale efficacia dei trattamenti di fitodepurazione in termini qualitativi

Contaminanti	Assorbimento e Accumulo	Degradazione	Volatilizzazione
Diossine	O	SI	NO
TBS	♦	♦	NO
IPA	O	SI	NO
Pesticidi clorurali	O	SI	NO
PCB	O	SI	NO
As	SI	NO	SI
Cd	SI	NO	NO
Hg	SI	NO	SI
Pb	SI	NO	NO
Cianuri	♦	♦	♦

O possibile assorbimento di metaboliti
SI efficace
NO non efficace
♦ dati non disponibili o non ancora certi

Bibliografia

Dushenhov V., P.B.A.N.Kumar, H. Motto and I. Raskin. 1995. Rhyzofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueus streams. Environ. Sci. Technol. 29:1239-1245.Environ. 27: 493-503.

Kumar P.B.A.N., V Dushenhov, H. Motto and I. Raskin. 1995. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. Environ. Sci. Technol. 29:1232-1238.

Raskin I., P.B.A.N. Kumar, S. Dushenhov and D. Salt. 1994. Bioconcentration of heavy metals by plants. Current Opinion in Biotechnology 5: 285- 290.

Salt D., M. Playlock, P.B.A.N. Kumar, V. Dushenhov, B.D. Ensley, I. Chet and I. Raskin. 1995. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. Biotechnology 13:468-473.

Shnoor J.L. Licht A.L., McCuthchinson S.C., Wolfe N.L. Carreira L.H. 1995. Phytoremediation of organics and nutrient contaminants. Environ Sci. Tech. V.29,N.7.

Thompson P.L.,and J.L.Snoor. 1997. Phytoremediation of munition RDT, TNT waste by a hybrid poplar. 12th Annual Conference on Hazardous waste Research, Kansas City.

CONSIDERAZIONI DI MASSIMA RIGUARDO LE RICADUTE IN LAGUNA DI MICROINQUINANTI EMESSI IN ATMOSFERA

Stima delle ricadute in atmosfera basata sulle dichiarazioni dei titolari di scarichi

Nell'ambito delle attività della Task Force Porto Marghera, l'ANPA ha ricevuto dalla Provincia di Venezia un estratto della raccolta di dati in merito alle dichiarazioni che i titolari di autorizzazioni ad emissioni in aria hanno presentato in osservanza di quanto previsto dal DPR 203/88. L'estratto riguarda le emissioni in atmosfera provenienti dall'area industriale di Porto Marghera, e fornisce dati di portata in massa annua per alcuni inquinanti.

Partendo dai dati di portate di inquinanti ai camini ed utilizzando un modello semplificato di ricadute atmosferiche messo a punto in ANPA, è stato possibile stimare le ricadute in laguna che risultano pari, per i soli metalli e le polveri, all'incirca al 50% delle emissioni totali.

La tabella 1 riporta sintetizza il quadro delle emissioni in atmosfera dichiarate e la stima delle conseguenti ricadute in laguna.

Tab.1 - Quadro delle emissioni in atmosfera dichiarate e stima delle conseguenti ricadute

INQUINANTE	EMISSIONI TOTALI (kg/anno)	RICADUTE IN LAGUNA (kg/anno)
SOx	26917	non quantificabili
NOx	25442	non quantificabili
CO	7862	non quantificabili
SOV	2551	non quantificabili
Polveri totali	1753	900
Metalli totali	13870	7000
piombo	1699	850
zinco	4656	2300
cianuri	143	70
alluminio	365	180
cromo	2.5	1
ferro	941	470
nichel	334	170
rame	3.685	1850
stagno	225	110
cadmio	199	100
IPA	537	270
diossine	non risulta dichiarato	non risulta dichiarato
arsenico	non risulta dichiarato	non risulta dichiarato
mercurio	non risulta dichiarato	non risulta dichiarato
vanadio	non risulta dichiarato	non risulta dichiarato

Stima indipendente delle emissioni in atmosfera e delle conseguenti ricadute in laguna associate all'esercizio della centrale ENEL di Fusina e dell'inceneritore di RSU presenti nell'area di Porto Marghera

Nell'area di Porto Marghera si registra una considerevole presenza di fonti emissive in atmosfera.
Le sorgenti prese come riferimento, per una prima stima indipendente, sono quelle dovute alla combustione di rifiuti e di combustibili fossili ovvero dovute alla presenza di un impianto di incenerimento rifiuti urbani (IRSU) e delle centrali termoelettriche (CTE) ENEL (Fusina e Porto Marghera), EDISON e FRENE.

Tale stima preliminare non prende in considerazione settori industriali di notevole impatto ambientale, quali il settore petrolifero, petrolchimico, chimico e meccanico, che, per le loro considerevoli dimensioni nonché per la presumibile assenza di sistemi di trattamento dei fumi negli impianti di combustione, contribuiscono a loro volta in modo significativo alle emissioni in atmosfera e quindi all'inquinamento in laguna derivante dalle ricadute degli inquinanti in esse contenuti.

Malgrado la situazione attuale nella produzione nazionale di energia elettrica presenti una tendenza all'utilizzo di combustibili a minore potenzialità inquinante (gas naturale ed olio combustibile a basso ed a bassissimo tenore di zolfo) e una maggiore efficienza in termini di resa (cicli combinati), i combustibili maggiormente utilizzati nella produzione di energia termoelettrica rimangono l'olio combustibile ed il carbone. È questo il caso delle centrali termoelettriche operanti a Porto Marghera.
Le emissioni da impianti termoelettrici, a seconda del combustibile utilizzato, possono contenere quantità diverse di incombusti (particolato carbonioso, gas o vapori) e di prodotti non combustibili (essenzialmente ceneri contenenti silicati e metalli). Si hanno anche una serie di macroinquinanti dovuti alla ossidazione degli elementi presenti nel combustibile (CO, CO2, NOx, SOx) e presenti nell'aria comburente (NOx) e di microinquinanti che rivestono un particolare interesse dal punto di vista ambientale (metalli pesanti, IPA, diossine e composti organici in generale).

Partendo da ipotesi (basate su dati disponibili presso l'ANPA e l'ISS) di intervalli di valori stimati in materia di :

- contenuti percentuali di microinquinanti nei combustibili adoperati negli impianti considerati
- quantitativi orari di combustibili utilizzati nelle centrali di rifiuti bruciati nell'inceneritore
- fattori di emissione associati alle miscele di combustibili adoperate

è stato possibile derivare valori minimi e massimi di emissioni annue associate alle centrali termoelettriche (CTE) ed all'inceneritore di RSU (IRSU), riassunte nella tabella 2 assieme alla conseguente stima delle quantità di inquinanti che finiscono in laguna sulla base della medesima ipotesi utilizzata nel caso precedente, vale a dire nell'ipotesi di una ricaduta degli inquinanti pari a circa il 50%.

Tab.2 - Stima delle emissioni annue associate alle centrali termoelettriche (CTE) ed all'inceneritore di RSU (IRSU) e stima delle conseguenti ricadute in laguna

INQUINANTE	CTE	IRSU	CTE+IRSU	RICADUTE IN LAGUNA
	(kg/a)	(kg/a)	(kg/a)	(kg/a)
IPA	2 - 5	1 - 3	3 - 8	2 - 4
PCDD+PCDF	$4 10^{-4}$ - $60 10^{-4}$	$3 10^{-5}$ - $8 10^{-5}$	$4 10^{-4}$ - $60 10^{-4}$	2 - $30 10^{-4}$
ARSENICO	400 - 1500	30 -70	430 - 1570	200 - 800
PIOMBO	300 - 2000	7 - 60	307 - 2060	150 - 1000
CADMIO	70 - 1800	4 - 35	74 - 1835	40 - 900
MERCURIO	30 - 800	2 - 7	32 - 807	15 - 400
VANADIO	1500-5000	non stimabile	1500 - 5000	750 - 2500
NICHEL	550 - 3600	4 - 10	554 - 3610	250 - 1800
RAME	370 - 2100	10 -15	380 - 2115	190 - 1060
CROMO	320 - 2900	1 - 2	321 - 2902	160 - 1450
POLVERI TOT.	$1 10^{6}$- $3 10^{6}$	1000 - 3500	$1 10^{6}$ - $3 10^{6}$	$5 10^{5}$ - $1.5 10^{6}$

Confronto tra le ricadute di microinquinanti da emissioni atmosferiche stimate per la laguna e gli sversamenti attraverso gli scarichi liquidi

Nella tabella 3 sono state confrontate le ricadute di inquinanti stimate sulla base delle dichiarazioni dei titolari di scarichi, quelle stimate per le centrali termoelettriche e per l'inceneritore di RSU e le quantità di inquinanti scaricate in laguna attraverso gli scarichi liquidi industriali autorizzati, residue alla futura adozione delle migliori tecnologie disponibili (BAT). Per gli inquinanti per cui vige il divieto di scarico ai sensi dei decreti 23 aprile 1998 e 16 dicembre 1998 (IPA, PCCD, As, Pb, Cd, Hg) sono riportati un valore massimo, corrispondente all'adozione delle BAT, ed un valore minimo, corrispondente all'eventuale adozione di misure tecniche supplementari. Per tutti gli altri inquinanti è stato riportato il solo valore corrispondente alla futura adozione delle migliori tecnologie. Tale ipotesi è da considerare un'ipotesi largamente sovrastimata dal momento che non tutti gli scarichi conterranno tutti gli inquinanti in concentrazioni pari al limite di depurazione.
Sempre nella tabella 3 sono stati riportati, per completezza d'informazione, anche i valori di carichi massimi ammissibili contenuti nel recente Decreto del Ministro dell'ambiente del 9 febbraio 1999.

Tab.3 - Confronto tra ricadute dall'atmosfera e quantità derivanti dagli scarichi idrici

INQUINANTE	CARICHI IN LAGUNA DA SCARICHI LIQUIDI (MIS. SUPP - BAT)	RICADUTE DA CENTRALI TERMICHE E INCENERITORE	RICADUTE DA EMISSIONI TOTALI DICHIARATI	CARICHI MASSIMI AMMISSIBILI
	(kg/a)	(kg/a)	(kg/a)	(kg/a)
IPA	45 - 450	2 - 4	270	non previsto
PCDD+PCDF	$2.2\ 10^{-5}$ - $2.2\ 10^{-3}$	$0.2\ 10^{-3}$ - $3\ 10^{-3}$	non dichiarato	non previsto
ARSENICO	45 - 450	200 - 800	non dichiarato	non previsto
PIOMBO	450 - 2250	150 - 1000	850	non previsto
CADMIO	45 - 225	40 - 900	100	non previsto
MERCURIO	22.5 - 135	15 - 400	non dichiarato	non previsto
VANADIO	450	750 - 2500	non dichiarato	7000
NICHEL	225	250 - 1800	170	25200
RAME	225	190 - 1060	1850	23900
CROMO	450	160 - 1450	1	9700
POLVERI TOT	non applicabile	$5\ 10^{5}$ - $1.5\ 10^{6}$	900	non previsto

Dal confronto tra i dati della tabella 3 emergono le seguenti considerazioni preliminari:

- le ricadute in laguna di microinquinanti emessi in atmosfera dalle sole centrali termoelettriche e dall'inceneritore di rifiuti solidi urbani sembrano essere, con poche eccezioni, dello stesso ordine di grandezza o superiori ai carichi in laguna di microinquinanti residui all'adozione delle BAT;
- considerato che le emissioni in atmosfera stimate sono solo un'aliquota, che per alcuni microinquinanti potrebbe essere anche non prevalente, delle emissioni totali, è presumibile che il contributo di microinquinanti "sversati" in laguna attraverso le ricadute atmosferiche possa essere sempre superiore al contributo derivante dagli scarichi liquidi dopo l'adozione delle BAT.

99A7115

DECRETO 30 luglio 1999.

Limiti agli scarichi industriali e civili che recapitano nella laguna di Venezia e nei corpi idrici del suo bacino scolante, ai sensi del punto 5 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 recante requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia.

IL MINISTRO DELL'AMBIENTE

DI CONCERTO CON

IL MINISTRO DEI LAVORI PUBBLICI

Vista la legge 16 aprile 1973, n. 171, e successive modifiche ed integrazioni;

Visto il decreto del Presidente della Repubblica 20 settembre 1973, n. 962, e successive modifiche ed integrazioni;

Visto il decreto-legge 29 marzo 1995, n. 96, convertito, con modificazioni, con legge 31 maggio 1995, n. 206;

Visto il decreto legislativo 31 marzo 1998, n. 112, e in particolare gli articoli 80 e 54, comma 1, lettera *d)*;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 23 aprile 1998, recante «Requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 140 del 18 giugno 1998);

Visto in particolare il punto 5 del predetto decreto interministeriale, che, in relazione agli obiettivi di qualità fissati dalla tabella 1, prevede la definizione dei carichi massimi ammissibili complessivi e dei carichi massimi ammissibili netti per tutte le diverse fonti di inquinamento, e vengono fissati i nuovi limiti agli scarichi industriali e civili che versano in laguna e nel bacino scolante, ad eccezione degli scarichi di cui all'art. 1 del decreto-legge 29 marzo 1995, n. 96, convertito con legge 31 maggio 1995, n. 206, per i quali resta ferma la disciplina vigente;

Visto in particolare il punto 6 di detto decreto interministeriale, secondo cui, tra l'altro, con decreto del Ministro dell'ambiente, sentito il Ministro dei lavori pubblici, sono definite le migliori tecnologie disponibili di processo e di depurazione da applicare, secondo quanto definito dalle norme comunitarie, ai fini della progettazione, dell'approvazione e della realizzazione dei progetti di adeguamento degli impianti industriali esistenti, finalizzati all'eliminazione dagli scarichi delle sostanze inquinanti indicate allo stesso punto 6, secondo i tempi e le modalità altresì ivi indicati;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 16 dicembre 1998, recante «Integrazioni al decreto 23 aprile 1998 recante requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia e relativa proroga dei termini» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 294 del 17 dicembre 1998);

Visti in particolare l'art. 2 del predetto decreto interministeriale 16 dicembre 1998, che ha stabilito alla data del 30 aprile 1999 il termine per la definizione dei carichi massimi ammissibili netti e per la fissazione dei nuovi limiti agli scarichi, suindicati, e l'art. 4 del medesimo decreto interministeriale, che ha demandato alla commissione tecnica di cui al punto 2 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 l'incarico di formulare una proposta di definizione dei limiti di accettazione degli scarichi e delle modalità per il controllo degli obiettivi di qualità e dei carichi massimi ammissibili nonché dei limiti di accettazione stessi;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 9 febbraio 1999, recante «Carichi massimi ammissibili complessivi di inquinanti nella laguna di Venezia» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 35 del 12 febbraio 1999);

Vista la proposta in ordine alla definizione delle tecnologie applicabili agli impianti, trasmessa al Ministro dell'ambiente dall'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente - A.N.P.A. con note prot. 4444 in data 12 aprile 1999 e prot. 4901 in data 21 aprile 1999, in base all'incarico affidato dal Ministro dell'ambiente, conformemente a quanto riportato nelle premesse del decreto interministeriale 16 dicembre 1998;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente in data 26 maggio 1999, con cui sono definite, ai sensi e per gli effetti di cui al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 ed all'art. 3 del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, le modalità di individuazione delle tecnologie da applicare agli impianti industriali esistenti ai fini dell'eliminazione dagli scarichi delle sostanze o famiglie di sostanze ivi considerate;

Vista la relazione presentata in data 29 aprile 1999 dalla Commissione tecnica suindicata, in cui — sulla base del criterio di non considerare in modo differenziato gli scarichi dei reflui civili rispetto a quelli industriali, e gli scarichi diretti nella laguna di Venezia rispetto a quelli diretti nei corpi idrici del suo bacino scolante, ed anche tenendo conto delle indicazioni sulle tecnologie applicabili agli impianti contenute nella succitata proposta del'A.N.P.A. — vengono proposti i valori limite di accettazione degli scarichi, i metodi analitici per il controllo degli scarichi nella laguna di Venezia e nei corpi idrici del suo bacino scolante, i criteri generali per il controllo degli obiettivi di qualità e dei carichi massimi ammissibili prefissati, in relazione alle sostanze inquinanti considerate nei decreti interministeriali 23 aprile 1998, 16 dicembre 1998 e 9 febbraio 1999, citati, vengono formulate pro-

poste per l'aggiornamento degli altri parametri contemplati dal decreto del Presidente della Repubblica 20 settembre 1973, n. 962, e successive modifiche ed integrazioni, e vengono proposti criteri e modalità da adottare in sede di revisione delle autorizzazioni agli scarichi in essere e di rilascio delle nuove autorizzazioni;

Considerato in particolare che nella predetta relazione la commissione tecnica ha sottolineato l'opportunità che i tempi di adeguamento degli scarichi ai fini del rispetto dei nuovi limiti siano analoghi a quelli previsti per la realizzazione dei progetti di adeguamento degli impianti in applicazione del punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 e dell'art. 3 del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, e che in ogni caso detti tempi siano compatibili con quelli di attuazione del Piano direttore riadottato dalla giunta regionale del Veneto in data 17 novembre 1998, ed in particolare del progetto integrato Fusina, di cui si attende l'approvazione da parte del Consiglio regionale del Veneto ed il rapido avvio nei prossimi mesi;

Considerato inoltre che nella predetta relazione la commissione tecnica ha ritenuto di non determinare i valori dei carichi massimi ammissibili netti (vale a dire di non distinguere i carichi attribuibili agli scarichi civili, quelli attribuibili agli scarichi industriali e quelli attribuibili ad altre fonti di inquinamento), in quanto ritenuti non necessari, alla luce del suindicato criterio di non introdurre differenziazioni di limiti allo scarico a seconda del tipo di reflui;

Considerato infine che nella predetta relazione viene anche segnalata la opportunità di correggere un errore nel valore del carico massimo ammissibile già individuato, su proposta della commissione, nella tabella allegata al decreto interministeriale 9 febbraio 1999, per la sostanza toluene, erroneamente indicato in 43t/anno, anziché in 40 t/anno;

Ritenuto opportuno, ai fini della fissazione dei limiti agli scarichi, recepire le proposte contenute nella predetta relazione della commissione tecnica, e le indicazioni in ordine ai limiti di concentrazione conseguibili con l'applicazione delle migliori tecnologie disponibili e delle misure tecniche supplementari contenute nella succitata proposta dell'A.N.P.A.;

Considerato altresì che con il decreto interministeriale 9 febbraio 1999, sulla base della proposta di bandire l'utilizzo del cloro gas e dell'ipoclorito di sodio, sia per la disinfezione degli scarichi che come agente «antifouling» nei circuiti di raffreddamento contenuta nella relazione presentata dalla commissione tecnica in data 15 dicembre 1998, anche tenuto conto della richiesta di disporre di adeguati tempi tecnici per la messa a punto di soluzioni alternative formulata dalla regione del Veneto con la deliberazione della giunta n. 280 in data 2 febbraio 1999, si è convenuto che in sede di definizione dei nuovi limiti agli scarichi industriali e civili sarebbe stata individuata la data di applicazione di tale misura;

Ritenuto opportuno, tenuto conto della ulteriore richiesta formulata dalla regione del Veneto, di procrastinare l'applicazione del predetto divieto alla data al 31 dicembre 2000;

Considerato infine che le attività, previste al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998, relative all'acquisizione della validazione con specifico riferimento all'ambito lagunare del metodo scientifico utile a rilevare negli effluenti degli scarichi industriali la presenza, in concentrazioni superiori a quelle eventualmente contenute nelle acque di prelievo, delle sostanze inquinanti sopraindicate, hanno evidenziato una complessità tale da non consentirne il completamento entro il termine previsto dall'art. 3, comma 2, del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, per cui è necessario disporre una proroga di detto termine;

Sentita la regione del Veneto, che si è espressa con deliberazione della Giunta n. 2233 in data 29 giugno 1999;

Decreta:

Art. 1.

1. I limiti agli scarichi industriali e civili che versano nella laguna di Venezia e nei corpi idrici del suo bacino scolante, ad eccezione degli scarichi di cui all'art. 1 del decreto-legge 29 marzo 1995, n. 96, converti con legge 31 maggio 1995, n. 206, di cui al punto 5 del decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, in data 23 aprile 1998, recante «Requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 140 del 18 giugno 1998), sono fissati nei valori riportati nella tabella *A* (divisa in sezioni 1, 2, nonché, tra loro alternative, 3 e 4) allegata al presente decreto, con le prescrizioni ivi contenute, che sostituiscono la tabella allegata al decreto del Presidente della Repubblica 20 settembre 1973, n 962. Per gli scarichi nel mare si applicano i limiti previsti dal decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152.

2. Per le autorizzazioni agli scarichi industriali esistenti per quanto riguarda le sostanze o famiglie di sostanze indicate al punto 6 del citato decreto interministeriale 23 aprile 1998 — idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi organoclorurati, diossine, policlorobifenili, tributilstagno — ed all'art. 3, comma 1, del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, recante «Integrazioni al decreto 23 aprile 1998 recante requisiti di qualità delle acque e caratte-

ristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia e relativa proroga dei termini «(pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 294 del 17 dicembre 1998) — arsenico, cadmio, cianuri, mercurio e piombo — i limiti allo scarico sono fissati:

nei valori di cui alla tabella *A*, sezione 4, qualora il progetto di adeguamento dell'impianto industriale preveda per lo scarico il mantenimento del recapito nella laguna di Venezia o nei corpi idrici del suo bacino scolante;

nei valori di cui alla tabella *A*, sezione 3, qualora, viceversa, il progetto di adeguamento dell'impianto preveda anche l'impegno formale dell'impresa titolare dell'autorizzazione allo scarico, sulla base di una ipotesi progettuale definita nelle modalità e nei tempi di attuazione e in relazione alla quale sia stata verificata la sussistenza delle condizioni di fattibilità, a realizzare il convogliamento dei reflui al depuratore di Fusina, nella prospettiva dell'attuazione del progetto integrato Fusina contenuto nel piano direttore riadottato in data 17 novembre 1998 dalla giunta regionale del Veneto, ovvero ad altro impianto di depurazione consortile industriale o misto civile-industriale di analoga efficienza depurativa, e qualora i soggetti gestori di detti depuratori si impegnino ad accettare detti reflui ed a rispettare i valori limite di cui alla tabella A, sezione 4, al netto della diluizione determinata dagli altri scarichi. In tale ipotesi, alla data del 30 novembre 2000, il Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro dei lavori pubblici, verifica lo stato di attuazione del piano direttore e, qualora non risulti ancora avviata la realizzazione del progetto integrato Fusina, ovvero la realizzazione degli altri impianti di depurazione predetti destinati a raccogliere i reflui degli impianti industriali, assegna alle imprese un termine, comunque non superiore ad un anno, per la realizzazione degli adeguamenti degli impianti industriali necessari a rispettare i valori limite di cui alla tabella A, sezione 4.

3. Il magistrato alle acque di Venezia e la regione del Veneto, o altre amministrazioni da essa delegate, negli ambiti di rispettiva competenza, procedono alla revisione delle autorizzazioni agli sarichi di cui al comma 1 esistenti, sulla base dei valori di cui ai commi 1 e 2, tenendo conto dei criteri di cui ai commi 5 e 6 del presente articolo ed al comma 2 dell'art. 2, entro il 31 dicembre 2001. Nell'ipotesi in cui, in sede di approvazione dei progetti di adeguamento degli impianti industriali esistenti, ai sensi del punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998, vengano stabiliti termini di realizzazione che superano la data del 31 dicembre 2001, la revisione delle autorizzazioni è disposta entro detti termini.

4. Per le nuove autorizzazioni agli scarichi industriali, nonché per le autorizzazioni agli scarichi civili di cui al comma 1, per quanto riguarda le predette sostanze o famiglie di sostanze indicate al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 ed all'art. 3, comma 1, del decreto interministeriale 16 dicembre, i limiti allo scarico sono fissati nei valori riportati nella tabella A, sezione 4.

5. Contestualmente al rilascio di nuove autorizzazioni o al rinnovo delle autorizzazioni esistenti a seguito di revisione, le amministrazioni competenti approvano un piano, presentato dal soggetto titolare dell'autorizzazione, che prevede l'introduzione delle migliori tecniche di gestione al fine di impedire eventuali sversamenti occasionali impropri o altri episodi disfunzionali non disciplinati dall'autorizzazione allo scarico.

6. Nel caso di scarichi aventi portata superiore al 5% della portata complessiva degli scarichi, con esclusione delle acque di raffreddamento, che pervengono nel corpo idrico recettore, l'autorizzazione deve prevedere anche la quantità massima scaricabile per ciascuna sostanza inquinante. Il rispetto di tale prescrizione viene certificata dal titolare dell'autorizzazione mediante un programma di controllo concordato con l'amministrazione competente, con le modalità di cui all'art. 15 del decreto legislativo 27 gennaio 1992, n. 133.

Art. 2.

1. Nei confronti dei soggetti titolari di autorizzazioni agli scarichi industriali, resta ferma l'applicazione del procedimento di presentazione, approvazione e realizzazione dei progetti di adeguamento degli impianti previsto al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 ed all'art. 3 del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, sulla base delle indicazioni di cui al decreto del Ministro dell'ambiente in data 26 maggio 1999 ed al documento tecnico allegato a detto decreto. La scelta della tecnologia da applicare nel progetto di adeguamento dell'impianto, effettuata dal soggetto titolare, è considerata idonea se consente il contenimento delle emissioni entro i valori limite di cui all'art. 1, comma 2, e se risulta complessivamente migliore delle alternative considerate, con riferimento ai parametri rilevanti di cui all'art. 3 del predetto decreto del Ministro dell'ambiente in data 26 maggio 1999.

2. Nel documento tecnico di supporto pubblicato in allegato al predetto decreto del Ministro dell'ambiente in data 26 maggio 1999 sono altresì indicate le migliori tecnologie disponbili al fine di orientare gli ulteriori adeguamenti degli impianti eventualmente necessari affinché i nuovi scarichi industriali e gli scarichi civili di cui all'art. 1, rispettino i limiti indicati alla tabella A, sezioni 1 e 2. Tali adeguamenti dovranno comunque prevedere, secondo quanto disposto al punto 5 del decreto interministeriale 23 aprile 1998, la separazione degli scarichi di processo dagli scarichi di raffreddamento, l'avvio separato allo scarico delle acque di prima pioggia, il rispetto dei limiti di portata e di concentrazione a pié d'impianto.

Art. 3.

1. A decorrere dal 31 dicembre 2000, è vietato l'utilizzo del cloro gas e dell'ipoclorito di sodio, sia per la disinfezione degli scarichi che come agente «antifouling» nei circuiti di raffreddamento.

Art. 4.

1. Ai fini del controllo del rispetto, da parte degli scarichi che recapitano nella laguna di Venezia e nei corpi idrici del suo bacino scolante, dei valori limite di cui all'art. 1 e del divieto di cui all'art. 3, in attesa che si rendano disponibili tutti i metodi ufficiali che sta predisponendo l'Istituto di ricerca sulle acque del C.N.R., le amministrazioni competenti applicano i metodi analitici indicati nella tabella B, allegata al presente decreto.

2. Per il controllo degli scarichi civili e industriali, si applicano le modalità previste dal decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152. Per gli scarichi industriali i campioni istantanei che concorrono a formare il campione medio non devono superare il doppio dei valori limite riportati nella tabella A.

3. Il magistrato alle acque di Venezia e la regione del Veneto definiscono, entro sei mesi dalla pubblicazione del presente decreto, il sistema di controllo del raggiungimento degli obiettivi di qualità stabiliti con il decreto interministeriale 23 aprile 1998 e dei carichi massimi ammissibili stabiliti con il decreto interministeriale 9 febbraio 1999, recante «Carichi massimi ammissibili complessivi di inquinanti nella laguna di Venezia» (pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 35 del 12 febbraio 1999), tenendo conto della proposta formulata al riguardo dalla commissione tecnica, ai sensi dell'art. 4 del decreto interministeriale 16 dicembre 1998.

Art. 5.

1. Nella tabella dei carichi massimi ammissibili da fonti puntiformi e diffuse del bacino scolante e da acque di scarico dirette in laguna, allegata al decreto interministeriale 9 febbraio 1999, il valore per la sostanza toluene, erroneamente indicato in 43 t/anno, deve intendersi indicato in 40 t/anno.

Art. 6.

1. Il termine per l'acquisizione della validazione, con specifico riferimento all'ambito lagunare, del metodo scientifico utile a rilevare negli effluenti degli scarichi industriali la presenza, in concentrazioni superiori a quelle eventualmente contenute nelle acque di prelievo, delle sostanze inquinanti di cui al punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 ed all'art. 3, comma 1, del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, è prorogato al 31 dicembre 1999.

Il presente decreto è comunicato agli organi di controllo per gli adempimenti di competenza.

Roma, 30 luglio 1999

Il Ministro dell'ambiente
RONCHI

Il Ministro dei lavori pubblici
MICHELI

TABELLA A

LIMITI ALLO SCARICO
NELLA LAGUNA DI VENEZIA E NEI CORPI IDRICI DEL SUO BACINO SCOLANTE

Sezione 1:
Parametri in relazione ai quali sono stati fissati gli obiettivi di qualità (decreto interministeriale 23 aprile 1998) ed i carichi massimi ammissibili (decreto interministeriale 9 febbraio 1999).

PARAMETRO	Limite
	(µg/l)
ALLUMINIO	500
ANTIMONIO	50
ARGENTO	5
BERILLIO	5
COBALTO	30
CROMO TOTALE	100
FERRO	500
MANGANESE	500
NICHEL	100
RAME	50
SELENIO	10
VANADIO	50
ZINCO	250
TENSIOATTIVI ANIONICI (1)	500
TENSIOATTIVI NON IONICI (2)	500
FENOLI TOTALI	50
DICLOROFENOLI	50
PENTACLOROFENOLO	50
∑ SOLVENTI ORGANICI ALOGENATI (3)	400
PENTACLOROBENZENE	20
∑ SOLVENTI ORGANICI AROMATICI (4)	100
BENZENE	100
TOLUENE	100
XILENE	100
∑ PESTICIDI ORGANOFOSFORICI	10
∑ ERBICIDI E ASSIMILABILI	10
	(mg/l)
BOD	25

AZOTO TOTALE (5)	10
FOSFORO TOTALE	1
CLORO RESIDUO	0,02

(1) Misurati con metodi aspecifici (MBAS)
(2) Misurati con metodi aspecifici (BIAS, ecc.)
(3) Sommatoria dei seguenti composti: Tetraclorometano, Cloroformio, 1,2-Dicloroetano, Tricloroetilene, Tetracloroetilene, Triclorobenzene, Esaclorobutadiene, Tetraclorobenzene.
(4) Sommatoria dei seguenti composti: Benzene, Toluene, Xileni.
(5) Sommatoria di: Azoto ammoniacale, Azoto nitroso, Azoto nitrico, Azoto organico.

Sezione 2:

Parametri in relazione ai quali non sono stati fissati gli obiettivi di qualità ed i carichi massimi ammissibili.

PH		6.0 – 9.0
COLORE		Non percettibile su spessore di 10 cm dopo diluizione 1. 10
ODORE		Non deve essere causa di molestia
MATERIALI GROSSOLANI		assenti
SOLIDI SEDIMENTABILI	(ml/l)	eliminato
SOLIDI SOSPESI TOTALI	(mg/l)	35
COD	(mg/l O_2)	120
AZOTO AMMONIACALE	(mg/l N)	2
AZOTO NITROSO	(mg/l N)	0,3
AZOTO NITRICO		eliminato
FOSFATI	(mg/l P)	0,5
FLORURI	(mg/l)	6
CLORURI	(mg/l)	300 (per il bacino scolante)
SOLFURI	(mg/l S)	0,5
SOLFITI	(mg/l SO_2)	1,0
SOLFATI	(mg/l SO_3)	500 (per il bacino scolante)
BARIO	(mg/l)	10
BORO	(mg/l)	2
CROMO TRIVALENTE		eliminato
CROMO ESAVALENTE	(mg/l Cr)	0,1
SOMMA ELEMENTI TOSSICI		eliminato
GRASSI ED OLI: ANIMALI E VEGETALI	(mg/l)	10
IDROCARBURI TOTALI	(mg/l)	2
ALDEIDI	(mg/l)	1
MERCAPTANI	(mg/l S)	0,05
COMPOSTI ORGANICI AZOTATI	(mg/l)	0,1
COMPOSTI ORGANICI CLORURATI (1)	(mg/l)	0,05

ESCHERICHIA COLI	(UFC/100ml)	5.000
SAGGIO DI TOSSICITÀ'		si
CLORITO	(mg/l Cl O_2)	(2)
BROMATO	(mg/l Br O_3)	(2)

(1) Composti organici clorurati non citati altrove.
(2) Valori da fissarsi da parte dell'Amministrazione che autorizza allo scarico.

Sezione 3:

La Sezione indica, con riferimento alle sostanze cui si applicano il punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 e l'art. 3 del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, i limiti che, sulla base di quanto indicato nel documento tecnico di supporto pubblicato in allegato al decreto del Ministro dell'ambiente 26 maggio 1999, appaiono oggi conseguibili con le migliori tecnologie di processo e depurazione (riferite ai trattamenti di depurazione a piè d'impianto nel caso in cui non possa essere eliminata alla fonte la causa della formazione dell'inquinante) disponibili per gli impianti industriali.

Sostanza	Limite di concentrazione (1)
IPA (2)...................................	10 µg/l
DIOSSINE	50 pg/l (TE)
CIANURI	5 µg/l
ARSENICO	10 µg/l
PIOMBO	50 µg/l
CADMIO	5 µg/l
MERCURIO (3)...............	3 µg/l
POLICLOROBIFENILI.......	assenti (4)
PESTICIDI ORGANOCLORURATI..	assenti (4)
TRIBUTILSTAGNO............	assente (4)

(1) Il valore limite di concentrazione si riferisce allo scarico contenente la specifica sostanza inquinante e deve essere rispettato immediatamente a valle dell'applicazione della migliore tecnologia di processo e depurazione, al netto delle concentrazioni registrate nelle acque di prelievo.

(2) Sommatoria dei seguenti composti: Benzo(a)antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(ghi)perilene, Crisene, Dibenzo(a,h)antracene, Indeno(1,2,3-cd)pirene.

(3) Per la produzione di cloro-soda si ritiene possibile eliminare alla fonte l'emissione di mercurio, per cui si richiede che non venga raggiunto il limite di rilevabilità.

(4) Per i policlorobifenili, inquinante ubiquitario, e per i pesticidi organoclorurati ed il tributilstagno, che si ritengono non presenti nei processi industriali che insistono sulla laguna di Venezia, si richiede che non venga raggiunto il limite di rilevabilità.

Sezione 4:

La Sezione indica, con riferimento le sostanze cui si applicano il punto 6 del decreto interministeriale 23 aprile 1998 e l'art. 3 del decreto interministeriale 16 dicembre 1998, i limiti che, sulla base di quanto indicato nel documento tecnico di supporto pubblicato in allegato al decreto del Ministro dell'ambiente 26 maggio 1999, appaiono oggi conseguibili con l'adozione di misure tecniche supplementari di depurazione dei reflui liquidi industriali, quali misure supplementari previste dall'art. 10 della Direttiva 61/96/CE finalizzate all'ottenimento di una qualità ambientale più rigorosa di quella attualmente conseguibile con le migliori tecnologie disponibili.

Sostanza	Limite di concentrazione (1) (2)
IPA (3)................................	1 μg/l
DIOSSINE	0.5 pg/l (TE)
CIANURI	5 μg/l
ARSENICO	1 μg/l
PIOMBO	10 μg/l
CADMIO	1 μg/l
MERCURIO (4)......................	0.5 μg/l
POLICLOROBIFENILI........	assenti (5)
PESTICIDI ORGANOCLORURATI..	assenti (5)
TRIBUTILSTAGNO............	assente (5)

(1) Il valore limite di concentrazione si riferisce allo scarico contenente la specifica sostanza inquinante e deve essere rispettato immediatamente a valle dell'applicazione della migliore tecnologia di processo e depurazione, al netto delle concentrazioni registrate nelle acque di prelievo.

(2) Qualora il trattamento supplementare di depurazione avvenga in un impianto comune a più scarichi il valore limite di concentrazione va ridotto, moltiplicando per il fattore di diluizione (inteso come il rapporto tra le portate in entrata autorizzate sulla base dei valori della Tabella A-Sezione 3 e la portata media giornaliera di tempo secco in uscita dall'impianto comune).

(3) Sommatoria dei seguenti composti: Benzo(a)antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(ghi)perilene, Crisene, Dibenzo(a,h)antracene, Indeno(1,2,3-cd)pirene.

(4) Per la produzione di cloro-soda si ritiene possibile eliminare alla fonte l'emissione di mercurio, per cui si richiede che non venga raggiunto il limite di rilevabilità.

(5) Per i policlorobifenili, inquinante ubiquitario, e per i pesticidi organoclorurati ed il tributilstagno, che si ritengono non presenti nei processi industriali che insistono sulla laguna di Venezia, si richiede che non venga raggiunto il limite di rilevabilità.

TABELLA B

METODI ANALITICI PER IL CONTROLLO DEGLI SCARICHI NELLA LAGUNA DI VENEZIA E NEI CORPI IDRICI DEL SUO BACINO SCOLANTE

ANALITA	METODO	LIMITE DI RILEVABILITA' (µg/L)	PRECISIONE (%)
TEMPERATURA	IRSA 2110	0,1 °C sens.	Taratura SIT
BOD5	IRSA 5100	1000	5-15
INORGANICI			
Azoto disciolto totale (TDN)	colorimetrico	100	3
TKN	colorimetrico	100	20-100
$N\text{-}NO_2$	IRSA 4030	2,5	5
$N\text{-}NO_3$	IRSA 4020	2	=
Fosforo disciolto totale (TDP)	colorimetrico	5	2
Cloro residuo	IRSA 4060	30	28
Fluoruri	IRSA 4080/B	100	7
Cianuri	IRSA	5	=
METALLI			
Alluminio	ICP/MS	1	5
Antimonio	ICP/MS- con idruri	1	5
Argento	ICP/MS	0,5	5
Arsenico (DT)	ICP/MS - con idruri	1	5
Boro	ICP/MS	1	20
Berillio	ICP/MS	1	5
Cadmio	ICP/MS	1	5
Cobalto	ICP/MS - con idruri	0,5	5
Cromo (DT)	ICP/MS	1	5
Ferro	con assorbimento atomico	10	10
Manganese	ICP/MS	0,5	5
Mercurio	ICP/MS - con idruri	0,05	5
Molibdeno	ICP/MS	0,5	5
Nichel	ICP/MS	1	5
Piombo	ICP/MS	0,5	5
Rame	ICP/MS	1	8
Selenio	con idruri	5	2
Vanadio	ICP/MS	1	2
Zinco	ICP/MS	1	5

ANALITA	METODO	LIMITE DI RILEVABILITA' (µg/L)	PRECISIONE (%)
TENSIOATTIVI			
Anionici	IRSA 5150	5	7-9
Non ionici	IRSA 5160	50	10-20
FENOLI			
Fenoli tot.		5	12
Diclorofenoli	HRGC/ECD	0,5	100 (al LR)
Pentaclorofenolo	HRGC/ECD	7	100 (al LR)
SOLVENTI ORGANICI ALOGENATI			
Sommatoria composti	IRSA 5130	4	10
Tetraclorometano	IRSA 5130	0,2	10
Cloroformio	IRSA 5130	0,2	10
1-2 Dicloroetano	IRSA 5130	0,2	10
Tricloretilene	IRSA 5130	0,2	10
Tetracloroetilene	IRSA 5130	0,2	10
Triclorobenzene	IRSA 5130	0,5	10
Esaclorobutadiene	IRSA 5130	0,1	10
Tetraclorobenzene	IRSA 5130	0,1	10
Pentaclorobenzene	IRSA 5130	0,1	10
COMPOSTI ORGANICI AROMATICI			
Sommatoria composti	HRGC/LRMS	1	10
Benzene	HRGC/LRMS	1	10
Toluene	HRGC/LRMS	1	10
Xileni	HRGC/LRMS	1	10
POLICLOROBIFENILI	HRGC/LRMS	1	=
POLICLOROBIFENILI	HRGC/HRMS	0,00004 - 0,0006	=
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI			
Sommatoria IPA			
Benzo(a)antracene	HRGC/LRMS	0,01	10
Benzo(a)pirene	HRGC/LRMS	0,01	10
Benzo(b)fluorantene	HRGC/LRMS	0,01	10
Benzo(k)fluorantene	HRGC/LRMS	0,01	10
Benzo(g,h,i,)perilene	HRGC/LRMS	0,01	10
Crisene	HRGC/LRMS	0,01	10
Dibenzo(a,h,)antracene	HRGC/LRMS	0,01	10
Indeno(1,2,3, cd)pirene	HRGC/LRMS	0,01	10

ANALITA	METODO	LIMITE DI RILEVABILITA' (µg/L)	PRECISIONE (%)
PESTICIDI ORGANOCLORURATI			
Aldrin	HRGC/LRMS	0,001	
Dieldrin	HRGC/LRMS	0,001	
Endrin	HRGC/LRMS	0,001	
Clorano	HRGC/LRMS	0,001	
DDT (totale)	HRGC/LRMS	0,001	
Eptacloro	HRGC/LRMS	0,001	
Endosulfano	HRGC/LRMS	0,001	
Esaclorocicloesano	HRGC/LRMS	0,001	
Esaclorobenzene	HRGC/LRMS	0,001	
PESTICIDI ORGANOFOSFORICI			
Sommatori composti	HRGC/NPD	0,01	
Azintos-Metile	HRGC/NPD	0,01	
Clorphirifos	HRGC/NPD	0,01	
Malathion	HRGC/NPD	0,01	
Parathion - Etil	HRGC/NPD	0,01	
Demeton	HRGC/NPD	0,01	
ERBICIDI E ASSIMILABILI			
Sommatoria composti			
Singoli	HRGC/LRMS	0,01	
DIOSSINE (tcdd EQUIV)			
2.3.7.8 TCDD	HRGC/HRMS	5X $^{10-7}$	
TRIBUTILSTAGNO	HRGC/LRMS	0,03	

99A7116

DOMENICO CORTESANI, *direttore*

FRANCESCO NOCITA, *redattore*
ALFONSO ANDRIANI, *vice redattore*

(2651472/1) Roma Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato S.

ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO

LIBRERIE CONCESSIONARIE PRESSO LE QUALI È IN VENDITA LA GAZZETTA UFFICIALE

ABRUZZO

◇ **CHIETI**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI - DE LUCA
Via A. Herio, 21
◇ **L'AQUILA**
LIBRERIA LA LUNA
Viale Persichetti, 9/A
◇ **PESCARA**
LIBRERIA COSTANTINI DIDATTICA
Corso V. Emanuele, 146
LIBRERIA DELL'UNIVERSITÀ
Via Galilei (ang. via Gramsci)
◇ **SULMONA**
LIBRERIA UFFICIO IN
Circonv. Occidentale, 10
◇ **TERAMO**
LIBRERIA DE LUCA
Via Riccitelli, 6

BASILICATA

◇ **MATERA**
LIBRERIA MONTEMURRO
Via delle Beccherie, 69
GULLIVER LIBRERIE
Via del Corso, 32
◇ **POTENZA**
LIBRERIA PAGGI ROSA
Via Pretoria

CALABRIA

◇ **CATANZARO**
LIBRERIA NISTICÒ
Via A. Daniele, 27
◇ **COSENZA**
LIBRERIA DOMUS
Via Monte Santo, 70/A
◇ **PALMI**
LIBRERIA IL TEMPERINO
Via Roma, 31
◇ **REGGIO CALABRIA**
LIBRERIA L'UFFICIO
Via B. Buozzi, 23/A/B/C
◇ **VIBO VALENTIA**
LIBRERIA AZZURRA
Corso V. Emanuele III

CAMPANIA

◇ **ANGRI**
CARTOLIBRERIA AMATO
Via dei Goti, 11
◇ **AVELLINO**
LIBRERIA GUIDA 3
Via Vasto, 15
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Via Matteotti, 30-32
CARTOLIBRERIA CESA
Via G. Nappi, 47
◇ **BENEVENTO**
LIBRERIA LA GIUDIZIARIA
Via F. Paga, 11
LIBRERIA MASONE
Viale Rettori, 71
◇ **CASERTA**
LIBRERIA GUIDA 3
Via Caduti sul Lavoro, 29-33
◇ **CASTELLAMMARE DI STABIA**
LINEA SCUOLA
Via Raiola, 69/D
◇ **CAVA DEI TIRRENI**
LIBRERIA RONDINELLA
Corso Umberto I, 253
◇ **ISCHIA PORTO**
LIBRERIA GUIDA 3
Via Sogliuzzo
◇ **NAPOLI**
LIBRERIA LEGISLATIVA MAJOLO
Via Caravita, 30
LIBRERIA GUIDA 1
Via Portalba, 20-23
LIBRERIA L'ATENEO
Viale Augusto, 168-170
LIBRERIA GUIDA 2
Via Merliani, 118
LIBRERIA I.B.S.
Salita del Casale, 18
◇ **NOCERA INFERIORE**
LIBRERIA LEGISLATIVA CRISCUOLO
Via Fava, 51;
◇ **NOLA**
LIBRERIA EDITRICE LA RICERCA
Via Fonseca, 59
◇ **POLLA**
CARTOLIBRERIA GM
Via Crispi
◇ **SALERNO**
LIBRERIA GUIDA
Corso Garibaldi, 142

EMILIA-ROMAGNA

◇ **BOLOGNA**
LIBRERIA GIURIDICA CERUTI
Piazza Tribunali, 5/F
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Via Castiglione, 1/C
GIURIDICA EDINFORM
Via delle Scuole, 38
◇ **CARPI**
LIBRERIA BULGARELLI
Corso S. Cabassi, 15
◇ **CESENA**
LIBRERIA BETTINI
Via Vescovado, 5
◇ **FERRARA**
LIBRERIA PASELLO
Via Canonica, 16-18
◇ **FORLÌ**
LIBRERIA CAPPELLI
Via Lazzaretto, 51
LIBRERIA MODERNA
Corso A. Diaz, 12
◇ **MODENA**
LIBRERIA GOLIARDICA
Via Berengario, 60
◇ **PARMA**
LIBRERIA PIROLA PARMA
Via Farini, 34/D
◇ **PIACENZA**
NUOVA TIPOGRAFIA DEL MAINO
Via Quattro Novembre, 160
◇ **RAVENNA**
LIBRERIA GIURIDICA DI FERMANI MAURIZIO
Via Corrado Ricci, 12
◇ **REGGIO EMILIA**
LIBRERIA MODERNA
Via Farini, 1/M
◇ **RIMINI**
LIBRERIA DEL PROFESSIONISTA
Via XXII Giugno, 3

FRIULI-VENEZIA GIULIA

◇ **GORIZIA**
CARTOLIBRERIA ANTONINI
Via Mazzini, 16
◇ **PORDENONE**
LIBRERIA MINERVA
Piazzale XX Settembre, 22/A
◇ **TRIESTE**
LIBRERIA TERGESTE
Piazza Borsa, 15 (gall. Tergesteo)
◇ **UDINE**
LIBRERIA BENEDETTI
Via Mercatovecchio, 13
LIBRERIA TARANTOLA
Via Vittorio Veneto, 20

LAZIO

◇ **FROSINONE**
LIBRERIA EDICOLA CARINCI
Piazza Madonna della Neve, s.n.c.
◇ **LATINA**
LIBRERIA GIURIDICA LA FORENSE
Viale dello Statuto, 28-30
◇ **RIETI**
LIBRERIA LA CENTRALE
Piazza V. Emanuele, 8
◇ **ROMA**
LIBRERIA ECONOMICO GIURIDICA
Via S. Maria Maggiore, 121
LIBRERIA DE MIRANDA
Viale G. Cesare, 51/E-F-G
LIBRERIA EDITALIA
Via dei Prefetti, 16 (Piazza del Parlamento)
LIBRERIA LAURUS ROBUFFO
Via San Martino della Battaglia, 35
LIBRERIA L'UNIVERSITARIA
Viale Ippocrate, 99
LIBRERIA IL TRITONE
Via Tritone, 61/A
LIBRERIA MEDICHINI
Via Marcantonio Colonna, 68-70
LA CONTABILE
Via Tuscolana, 1027
◇ **SORA**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Via Abruzzo, 4
◇ **TIVOLI**
LIBRERIA MANNELLI
Viale Mannelli, 10
◇ **VITERBO**
LIBRERIA "AR"
Palazzo Uffici Finanziari - Loc. Pietrare
LIBRERIA DE SANTIS
Via Venezia Giulia, 5

LIGURIA

◇ **CHIAVARI**
CARTOLERIA GIORGINI
Piazza N.S. dell'Orto, 37-38
◇ **GENOVA**
LIBRERIA GIURIDICA DI A. TERENGHI
& DARIO CERIOLI
Galleria E. Martino, 9
◇ **IMPERIA**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI - DI VIALE
Viale Matteotti, 43/A-45

LOMBARDIA

◇ **BERGAMO**
LIBRERIA LORENZELLI
Via G. D'Alzano, 5
◇ **BRESCIA**
LIBRERIA QUERINIANA
Via Trieste, 13
◇ **BRESSO**
LIBRERIA CORRIDONI
Via Corridoni, 11
◇ **BUSTO ARSIZIO**
CARTOLIBRERIA CENTRALE BORAGNO
Via Milano, 4
◇ **COMO**
LIBRERIA GIURIDICA BERNASCONI
Via Mentana, 15
◇ **GALLARATE**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Via Pulicelli, 1 (ang. p. risorgimento)
LIBRERIA TOP OFFICE
Via Torino, 8
◇ **LECCO**
LIBRERIA PIROLA - DI LAZZARINI
Corso Mart. Liberazione, 100/A
◇ **LIPOMO**
EDITRICE CESARE NANI
Via Statale Briantea, 79
◇ **LODI**
LA LIBRERIA S.a.s.
Via Defendente, 32
◇ **MANTOVA**
LIBRERIA ADAMO DI PELLEGRINI
Corso Umberto I, 32
◇ **MILANO**
LIBRERIA CONCESSIONARIA
IPZS-CALABRESE
Galleria V. Emanuele II, 13-15
FOROBONAPARTE S.r.l.
Foro Bonaparte, 53
◇ **MONZA**
LIBRERIA DELL'ARENGARIO
Via Mapelli, 4
◇ **PAVIA**
LIBRERIA GALASSIA
Corso Mazzini, 28
◇ **SONDRIO**
LIBRERIA MAC
Via Caimi, 14
◇ **VARESE**
LIBRERIA PIROLA - DI MITRANO
Via Albuzzi, 8

Segue: **LIBRERIE CONCESSIONARIE PRESSO LE QUALI È IN VENDITA LA GAZZETTA UFFICIALE**

MARCHE

◇ **ANCONA**
LIBRERIA FOGOLA
Piazza Cavour, 4-5-6
◇ **ASCOLI PICENO**
LIBRERIA PROSPERI
Largo Crivelli, 8
◇ **MACERATA**
LIBRERIA UNIVERSITARIA
Via Don Minzoni, 6
◇ **PESARO**
LIBRERIA PROFESSIONALE MARCHIGIANA
Via Mameli, 34
◇ **S. BENEDETTO DEL TRONTO**
LA BIBLIOFILA
Via Ugo Bassi, 38

MOLISE

◇ **CAMPOBASSO**
LIBRERIA GIURIDICA DI.E.M.
Via Capriglione, 42-44
CENTRO LIBRARIO MOLISANO
Viale Manzoni, 81-83

PIEMONTE

◇ **ALBA**
CASA EDITRICE I.C.A.P.
Via Vittorio Emanuele, 19
◇ **ALESSANDRIA**
LIBRERIA INTERNAZIONALE BERTOLOTTI
Corso Roma, 122
◇ **BIELLA**
LIBRERIA GIOVANNACCI
Via Italia, 14
◇ **CUNEO**
CASA EDITRICE ICAP
Piazza dei Galimberti, 10
◇ **NOVARA**
EDIZIONI PIROLA E MODULISTICA
Via Costa, 32
◇ **TORINO**
CARTIERE MILIANI FABRIANO
Via Cavour, 17
◇ **VERBANIA**
LIBRERIA MARGAROLI
Corso Mameli, 55 - Intra
◇ **VERCELLI**
CARTOLIBRERIA COPPO
Via Galileo Ferraris, 70

PUGLIA

◇ **ALTAMURA**
LIBRERIA JOLLY CART
Corso V. Emanuele, 16
◇ **BARI**
CARTOLIBRERIA QUINTILIANO
Via Arcidiacono Giovanni, 9
LIBRERIA PALOMAR
Via P. Amedeo, 176/B
LIBRERIA LATERZA GIUSEPPE & FIGLI
Via Sparano, 134
LIBRERIA FRATELLI LATERZA
Via Crisanzio, 16
◇ **BRINDISI**
LIBRERIA PIAZZO
Corso Garibaldi, 38/A
◇ **CERIGNOLA**
LIBRERIA VASCIAVEO
Via Gubbio, 14
◇ **FOGGIA**
LIBRERIA PATIERNO
Via Dante, 21
◇ **LECCE**
LIBRERIA LECCE SPAZIO VIVO
Via Palmieri, 30
◇ **MANFREDONIA**
LIBRERIA IL PAPIRO
Corso Manfredi, 126
◇ **MOLFETTA**
LIBRERIA IL GHIGNO
Via Campanella, 24
◇ **TARANTO**
LIBRERIA FUMAROLA
Corso Italia, 229

SARDEGNA

◇ **CAGLIARI**
LIBRERIA F.LLI DESSÌ
Corso V. Emanuele, 30-32
◇ **ORISTANO**
LIBRERIA CANU
Corso Umberto I, 19
◇ **SASSARI**
LIBRERIA MESSAGGERIE SARDE
Piazza Castello, 11
LIBRERIA AKA
Via Roma, 42

SICILIA

◇ **ACIREALE**
LIBRERIA S.G.C. ESSEGICI S.a.s.
Via Caronda, 8-10
CARTOLIBRERIA BONANNO
Via Vittorio Emanuele, 194
◇ **AGRIGENTO**
TUTTO SHOPPING
Via Panoramica dei Templi, 17
◇ **CALTANISSETTA**
LIBRERIA SCIASCIA
Corso Umberto I, 111
◇ **CASTELVETRANO**
CARTOLIBRERIA MAROTTA & CALIA
Via Q. Sella, 106-108
◇ **CATANIA**
LIBRERIA LA PAGLIA
Via Etnea, 393
LIBRERIA ESSEGICI
Via F. Riso, 56
LIBRERIA RIOLO FRANCESCA
Via Vittorio Emanuele, 137
◇ **GIARRE**
LIBRERIA LA SENORITA
Corso Italia, 132-134
◇ **MESSINA**
LIBRERIA PIROLA MESSINA
Corso Cavour, 55
◇ **PALERMO**
LIBRERIA S.F. FLACCOVIO
Via Ruggero Settimo, 37
LIBRERIA FORENSE
Via Maqueda, 185
LIBRERIA S.F. FLACCOVIO
Piazza V. E. Orlando, 15-19
LIBRERIA MERCURIO LI.CA.M.
Piazza S. G. Bosco, 3
LIBRERIA DARIO FLACCOVIO
Viale Ausonia, 70
LIBRERIA CICALA INGUAGGIATO
Via Villaermosa, 28
LIBRERIA SCHOOL SERVICE
Via Galletti, 225
◇ **S. GIOVANNI LA PUNTA**
LIBRERIA DI LORENZO
Via Roma, 259
◇ **SIRACUSA**
LA LIBRERIA DI VALVO E SPADA
Piazza Euripide, 22
◇ **TRAPANI**
LIBRERIA LO BUE
Via Cascio Cortese, 8
LIBRERIA GIURIDICA DI SAFINA
Corso Italia, 81

TOSCANA

◇ **AREZZO**
LIBRERIA PELLEGRINI
Via Cavour, 42
◇ **FIRENZE**
LIBRERIA PIROLA «già Etruria»
Via Cavour, 46/R
LIBRERIA MARZOCCO
Via de' Martelli, 22/R
LIBRERIA ALFANI
Via Alfani, 84-86/R
◇ **GROSSETO**
NUOVA LIBRERIA
Via Mille, 6/A
◇ **LIVORNO**
LIBRERIA AMEDEO NUOVA
Corso Amedeo, 23-27
LIBRERIA IL PENTAFOGLIO
Via Fiorenza, 4/B
◇ **LUCCA**
LIBRERIA BARONI ADRI
Via S. Paolino, 45-47
LIBRERIA SESTANTE
Via Montanara, 37
◇ **MASSA**
LIBRERIA IL MAGGIOLINO
Via Europa, 19
◇ **PISA**
LIBRERIA VALLERINI
Via dei Mille, 13
◇ **PISTOIA**
LIBRERIA UNIVERSITARIA TURELLI
Via Macallè, 37
◇ **PRATO**
LIBRERIA GORI
Via Ricasoli, 25
◇ **SIENA**
LIBRERIA TICCI
Via delle Terme, 5-7
◇ **VIAREGGIO**
LIBRERIA IL MAGGIOLINO
Via Puccini, 38

TRENTINO-ALTO ADIGE

◇ **TRENTO**
LIBRERIA DISERTORI
Via Diaz, 11

UMBRIA

◇ **FOLIGNO**
LIBRERIA LUNA
Via Gramsci, 41
◇ **PERUGIA**
LIBRERIA SIMONELLI
Corso Vannucci, 82
LIBRERIA LA FONTANA
Via Sicilia, 53
◇ **TERNI**
LIBRERIA ALTEROCCA
Corso Tacito, 29

VENETO

◇ **BELLUNO**
LIBRERIA CAMPDEL
Piazza Martiri, 27/D
◇ **CONEGLIANO**
LIBRERIA CANOVA
Via Cavour, 6/B
◇ **PADOVA**
LIBRERIA DIEGO VALERI
Via Roma, 114
◇ **ROVIGO**
CARTOLIBRERIA PAVANELLO
Piazza V. Emanuele, 2
◇ **TREVISO**
CARTOLIBRERIA CANOVA
Via Calmaggiore, 31
◇ **VENEZIA**
CENTRO DIFFUSIONE PRODOTTI
EDITORIALI I.P.Z.S.
S. Marco 1893/B - Campo S. Fantin
◇ **VERONA**
LIBRERIA L.E.G.I.S.
Via Adigetto, 43
LIBRERIA GROSSO GHELFI BARBATO
Via G. Carducci, 44
LIBRERIA GIURIDICA EDITRICE
Via Costa, 5
◇ **VICENZA**
LIBRERIA GALLA 1880
Corso Palladio, 11

MODALITÀ PER LA VENDITA

La «Gazzetta Ufficiale» e tutte le altre pubblicazioni ufficiali sono in vendita al pubblico:

- **presso l'Agenzia dell'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato in ROMA: piazza G. Verdi, 10;**
- **presso le Librerie concessionarie indicate nelle pagine precedenti.**

Le richieste per corrispondenza devono essere inviate all'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato Direzione Marketing e Commerciale - Piazza G. Verdi, 10 - 00100 Roma, versando l'importo, maggiorato delle spese di spedizione, a mezzo del c/c postale n. 387001. Le inserzioni, come da norme riportate nella testata della parte seconda, si ricevono con pagamento anticipato, presso le agenzie in Roma e presso le librerie concessionarie.

PREZZI E CONDIZIONI DI ABBONAMENTO - 1999

Gli abbonamenti annuali hanno decorrenza dal 1° gennaio e termine al 31 dicembre 1999
i semestrali dal 1° gennaio al 30 giugno 1999 e dal 1° luglio al 31 dicembre 1999

PARTE PRIMA - SERIE GENERALE E SERIE SPECIALI

Ogni tipo di abbonamento comprende gli indici mensili

Tipo A Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi tutti i supplementi ordinari:

- annuale	L.	508.000
- semestrale	L.	289.000

Tipo A1 - Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi i supplementi ordinari contenenti i provvedimenti legislativi:

- annuale	L.	416.000
- semestrale	L.	231.000

Tipo A2 - Abbonamento ai supplementi ordinari contenenti i provvedimenti non legislativi:

- annuale	L.	115.500
- semestrale	L.	69.000

Tipo B Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata agli atti dei giudizi davanti alla Corte costituzionale:

- annuale	L.	107.000
- semestrale	L.	70.000

Tipo C Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata agli atti delle Comunità europee:

- annuale	L.	273.000
- semestrale	L.	150.000

Tipo D - Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata alle leggi ed ai regolamenti regionali:

- annuale	L.	106.000
- semestrale	L.	68.000

Tipo E - Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata ai concorsi indetti dallo Stato e dalle altre pubbliche amministrazioni:

- annuale	L.	267.000
- semestrale	L.	145.000

Tipo F - *Completo*. Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi i supplementi ordinari contenenti i provvedimenti legislativi e non legislativi ed ai fascicoli delle quattro serie speciali (ex tipo F):

- annuale	L.	1.097.000
- semestrale	L.	593.000

Tipo F1 - Abbonamento ai fascicoli della serie generale inclusi i supplementi ordinari contenenti i provvedimenti legislativi ed ai fascicoli delle quattro serie speciali (escluso il tipo A2):

- annuale	L.	982.000
- semestrale	L.	520.000

Integrando con la somma di **L. 150.000** *il versamento relativo al tipo di abbonamento della* Gazzetta Ufficiale - *parte prima - prescelto, si riceverà anche l'Indice repertorio annuale cronologico per materie 1999.*

Prezzo di vendita di un fascicolo separato della *serie generale*	L.	1.500
Prezzo di vendita di un fascicolo separato delle *serie speciali I, II e III*, ogni 16 pagine o frazione	L.	1.500
Prezzo di vendita di un fascicolo della *IV serie speciale «Concorsi ed esami»*	L.	2.800
Prezzo di vendita di un fascicolo *indici mensili*, ogni 16 pagine o frazione	L.	1.500
Supplementi ordinari per la vendita a fascicoli separati, ogni 16 pagine o frazione	L.	1.500
Supplementi straordinari per la vendita a fascicoli, ogni 16 pagine o frazione	L.	1.500

Supplemento straordinario «Bollettino delle estrazioni»

Abbonamento annuale	L.	162.000
Prezzo di vendita di un fascicolo, ogni 16 pagine o frazione	L.	1.500

Supplemento straordinario «Conto riassuntivo del Tesoro»

Abbonamento annuale	L.	105.000
Prezzo di vendita di un fascicolo separato	L.	8.000

Gazzetta Ufficiale su MICROFICHES - 1999
(Serie generale - Supplementi ordinari - Serie speciali)

Abbonamento annuo (52 spedizioni raccomandate settimanali)	L.	1.300.000
Vendita singola: ogni microfiches contiene fino a 96 pagine di Gazzetta Ufficiale	L.	1.500
Contributo spese per imballaggio e spedizione raccomandata (da 1 a 10 microfiches)	L.	4.000

N.B. — Per l'estero i suddetti prezzi sono aumentati del 30%.

PARTE SECONDA - INSERZIONI

Abbonamento annuale	L.	474.000
Abbonamento semestrale	L.	283.000
Prezzo di vendita di un fascicolo, ogni 16 pagine o frazione	L.	1.550

I prezzi di vendita, in abbonamento ed a fascicoli separati, per l'estero, *nonché quelli di vendita dei fascicoli delle* annate arretrate, *compresi i fascicoli dei supplementi ordinari e straordinari, sono* raddoppiati.

L'importo degli abbonamenti deve essere versato sul c/c postale n. 387001 intestato all'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato. L'invio dei fascicoli disguidati, che devono essere richiesti entro 30 giorni dalla data di pubblicazione, è subordinato alla trasmissione dei dati riportati sulla relativa fascetta di abbonamento.

Per informazioni, prenotazioni o reclami attinenti agli abbonamenti oppure alla vendita della *Gazzetta Ufficiale* bisogna rivolgersi direttamente all'Amministrazione, presso l'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - Piazza G. Verdi, 10 - 00100 ROMA

Ufficio abbonamenti	Vendita pubblicazioni	Ufficio inserzioni	Numero verde
☎ 06 85082149/85082221	☎ 06 85082150/85082276	☎ 06 85082146/85082189	☎ 167-864035